

SÉRIE A, N° 3251

N° D'ORDRE :

4123

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

PAULETTE PANNETIER

1^{re} THÈSE. — ETUDE DE L'ÉMISSION DE PARTICULES ÉLECTRIQUE-
MENT CHARGÉES. PRODUITE PAR LA PULVÉRISA-
TION DE SOLUTIONS ÉLECTROLYTIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 10 avril 1957 devant la Commission d'examen.

MM. E. DARMOIS.....	<i>Président.</i>
P. LAFFITTE.....	} <i>Examineurs.</i>
E. VASSY.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1960

SÉRIE A, n° 3251

N° D'ORDRE ;

4123

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

PAULETTE PANNETIER

1^{re} THÈSE. — ETUDE DE L'ÉMISSION DE PARTICULES ÉLECTRIQUE-
MENT CHARGÉES PRODUITE PAR LA PULVÉRISA-
TION DE SOLUTIONS ÉLECTROLYTIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 10 avril 1957 devant la Commission d'examen.

MM. E. DARMOIS..... *Président.*

P. LAFFITTE..... } *Examineurs.*
E. VASSY..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1960



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	PETIT	T	Biologie maritime.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.	QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	GALLIEN	T	Embryologie.
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale	EICHORN	T	Biologie végétale (P.C.B.)
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	DE CUGNAC	T	Biologie végétale (P.C.B.)
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	THELLIER	T	Physique du Globe.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	L'HÉRITIER	T	Génétique.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	GRIVET	T	Radioélectricité.
M. CURIE	T	Physique (P.C.B.).	PONCIN	T	Mécanique des fluides.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	THIERY	T	Mécanique appliquée.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
J. BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	QUELET	T	Chimie organique.
PLANTEFOL	T	Botanique.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	JUNG	T	Pétrographie.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
WYART	T	Minéralogie.	WIEMANN	T	Chimie organ. structurale.
TEISSIER	T	Zoologie.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	VASSY		Physique de l'atmosphère.
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	DESTOUCHES		Théories physiques.
MONNIER	T	Physiologie des fonctions.	M. PRUVOST	T	Géologie.
TIVETEAU	T	Géologie.	AMIEL	T	Chimie (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	HOCART	T	Minéralogie.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	J.-P. MATHIEU	T	Physique (P.C.B.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	COUTEAUX		Biologie animale (P.C.B.)
FAVARD	T	Mécanique générale.	MAY		Biologie animale (P.C.B.)
COULOMB	T	Physique du Globe.	FELDMANN		Biologie (P.C.B.).
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (P.C.B.)	GUINIER	T	Physique (P.C.B.).
CHÉRÉTIEN	T	Chimie minérale.	JOST	T	Biologie (P.C.B.).
P. DRACH	T	Zoologie.	FORTET	T	Calcul des probabilités.
KASTLER	T	Physique.	SCHWARTZ	T	Méthodes mathématiques de la Physique.
EPHRUSSI	T	Génétique.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
WURMSER	T	Biol. physico-chimique.	MALAYARD	T	Aviation.
LIUVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	BRELOT	T	Calcul différentiel.
GAUTHIERET	T	Biologie végétale (P.C.B.)	NORMANT	T	Chimie (P.C.B.).
LUCAS	T	Recherches physiques.	BÉNARD	T	Chimie (P.C.B.).
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
ANJULF	T	Optique appliquée.	DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
M. MORAND	T	Physique.	GELOSO		Chimie (S.P.C.N.).
SOLEILLET	T	Physique.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
DANJON	T	Astronomie.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
FROMAGEOT	T	Chimie biologique.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	CHADEFAUD		Botanique.
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	DESTRAU	T	Physique (M.P.C.).
			M ^{lle} LE BRETON		Physiologie générale.
			SALEM	T	Mathématiques générales.
			LELONG	T	Mathématiques générales.

PROFESSEURS (suite).

DEVILLERS		Anatomie et Histologie comparées.	SOUCHAY	Chimie (P.C.B.).
EHRESMANN	T	Topologie algébrique.	AIGRAIN	Physique (P.C.B.).
FRANÇON		Physique (M.P.C.).	BRUSSET	Chimie (P.C.B.).
GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique	M. LÉVY	Physique théorique
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).	LENORMANT	Physiologie.
PISOT	T	Calcul des probabilités.	M ^{me} CHAIX	Chimie biologique.
E. ROCHE		Géologie.	M ^{me} HUREL-PY ..	Biologie végétale (P.C.B.)
SCHATZMANN		Astrophysique.	PIAUX	Chimie (P.C.B.).
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.	BRUN	Mécanique expérimentale des fluides.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.	LEDERER	Chimie biologique.
JOLIOT	T	Physique nucléaire et Radioactivité.	M ^{me} DUBREIL	Mathématiques.
LENNUIER		Physique (P.C.B.).	M ^{me} LELONG	Mathématiques (E.N.S.).
RIZET		Génétique.	BELLAIR	Géologie (S.P.C.N.).
M ^{me} TONNELAT		Théories physiques.	COTTE	Physique (M.P.C.).
DIXMIER		Mathématiques (M.P.C.).	J.-E. DUBOIS	Chimie.
			LAMOTTE	Zoologie.
			LE ROLLAND	Mécanique des fluides
			MICHEL	Chimie (P.C.B.).

Secrétaire Général Ch. MONIER.

A MES PARENTS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Cette étude a été faite au Laboratoire de Physique (Enseignement) de la Sorbonne. J'exprime ma vive gratitude à M. le Professeur Eugène Darmois, Membre de l'Institut, Directeur de ce laboratoire, qui a dirigé mon travail, et dont les recherches sur la Triboélectricité sont à l'origine de cette étude. J'exprime ma reconnaissance à Mme Geneviève Darmois, Chef de Travaux, pour son appui et pour les moyens de recherche du Laboratoire qu'elle a mis à ma disposition.

Je remercie le Centre National de la Recherche Scientifique qui m'a fait bénéficier d'une allocation de Recherches. J'adresse à mon parrain de recherches, M. Charles Guillaud, Directeur de Recherches au C. N. R. S. et à M. Etienne Vassy, Professeur à la Sorbonne, mes remerciements pour l'intérêt bienveillant qu'ils ont porté à mon travail.

ÉTUDE DE L'ÉMISSION DE PARTICULES ÉLECTRIQUEMENT CHARGÉES PRODUITE PAR LA PULVÉRISATION DES SOLUTIONS ÉLECTROLYTIQUES ⁽¹⁾

Par PAULETTE PANNETIER

INTRODUCTION

On sait depuis longtemps que la pulvérisation de certains liquides donne naissance à des particules électriquement chargées. Cette pulvérisation peut être produite par la division de gouttes en gouttelettes (chutes d'eau, écoulement turbulent de gouttes dans des tuyaux, soufflage de gouttes au moyen de jets de gaz comprimés, écrasement et rebondissement de gouttes sur des parois solides) ; elle peut être produite également par l'éclatement de bulles de gaz à la surface des liquides.

Parmi les premiers expérimentateurs, citons Lénard qui, ayant été frappé de constater la conductibilité de l'air au voisinage des chutes d'eau avait dès 1892 rapporté ce phénomène à la pulvérisation de l'eau, et Lord Kelvin lequel a montré en 1894 que l'air qui a barboté dans l'eau est chargé négativement, et que cette charge diminue quand on ajoute à l'eau des sels ou des acides.

De nombreux travaux faits à cette époque et postérieurement ont apporté des renseignements dont l'étude montre la grande complexité de ce phénomène.

Les procédés expérimentaux utilisés par les divers auteurs peuvent être classés de la façon suivante :

Quelques auteurs pulvérisent des gouttes en les faisant tomber dans un courant gazeux suffisamment rapide, ou avec un pulvérisateur du type Vaast ou du type Gouy.

Chez certains expérimentateurs, les gouttelettes ainsi formées sont projetées sur une paroi rigide, conductrice ou isolante. Elles communi-

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le 10 avril 1957 devant la commission d'examen.

quent leur charge électrique à cette paroi qui est reliée à un électromètre permettant de mesurer cette charge (6) (13) (21) (28).

D'autres expérimentateurs entraînent les gouttelettes par un courant gazeux dans un cylindre de Faraday ou dans un condensateur où leur charge peut être mesurée (3) (11) (26) (34).

Un autre procédé consiste à faire barboter un gaz dans un liquide ; les bulles, en éclatant, projettent des gouttelettes qui sont entraînées par un courant gazeux dans un cylindre de Faraday ou dans un condensateur de mesure (7) (9) (12) (14) (25).

Ces procédés ne sont pas entièrement satisfaisants pour l'étude du phénomène de l'électrisation des gouttes, car ils produisent des effets perturbateurs qui peuvent fausser les résultats, et que je vais passer en revue rapidement :

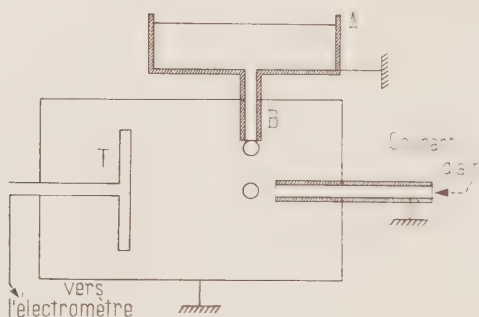


Fig. 1.

Dans le cas de la goutte qui tombe dans un courant gazeux (fig. 1), la goutte serait déjà chargée (avant d'être divisée en gouttelettes) par le potentiel de contact entre le tube B et le liquide de la goutte. En outre, des gouttelettes même neutres projetées sur la cible T pourraient, d'après Gill et Alfrey (21), rebondir en emportant une charge d'un certain signe du fait du potentiel de contact qui s'établit entre la cible T et la goutte pendant l'instant de leur contact. Gill et Alfrey attribuent presque entièrement à ce processus secondaire, la forte électrisation négative des gouttelettes d'eau mentionnée dans la littérature, car ils pensent que le processus primaire de la division de la goutte en gouttelettes par le souffle d'air doit produire autant de gouttelettes positives que de gouttelettes négatives.

Gill et Alfrey travaillent d'après les idées d'Helmholtz d'après lesquelles au contact de deux substances, il y aurait une couche double qui crée une différence de potentiel.

Il conviendrait donc, pour faire une étude correcte du processus primaire, d'éliminer le processus secondaire du rebondissement sur une

paroi. Or, les méthodes où l'on entraîne les gouttelettes dans un condensateur de mesure n'excluent pas cet effet, car il y a inévitablement des chocs sur les parois des conduits pouvant donner lieu à ce même phénomène ; c'est-à-dire que les gouttelettes frapperaient les parois des conduits en y laissant une charge positive et emporteraient en rebondissant une charge négative : d'où un excès de gouttelettes chargées négativement arrivant dans le condensateur de mesure. Gill et Alfrey critiquent dans ce sens les expériences de Zeleny et d'autres, qui attribuaient cette charge négative à la pulvérisation initiale des gouttes.

En outre des phénomènes de rebondissement, il peut y avoir des recombinaisons de gouttelettes pendant leur trajet et des pertes de gouttelettes par adhésion aux parois, qui perturbent également la charge finalement mesurée.

Les auteurs qui ont étudié la pulvérisation de surfaces liquides par éclatement de bulles ont entraîné également par un courant gazeux les gouttelettes hors du barboteur, si bien que les effets parasites ci-dessus ont pu également intervenir dans le conduit de sortie.

Dans un autre ordre d'idées, nous remarquons qu'ils ont produit les bulles gazeuses en insufflant un gaz à travers des capillaires dont les diamètres sont tels que les bulles étaient relativement grosses et de dimensions non uniformes, et que le barbotage était assez turbulent pour qu'il se produise en plus de la pulvérisation du film de la bulle, des projections de masses importantes venant du sein du liquide, pour lesquelles le processus d'électrisation peut ne pas être le même que pour les pellicules superficielles des bulles plus fines.

Pour éliminer ces divers inconvénients, nous avons mis au point une méthode nouvelle. Cette méthode se distingue des précédentes par le choix du barboteur et par le dispositif pour mesurer les charges.

CHAPITRE PREMIER

Méthode et appareillage utilisés.

Nous produisons (fig. 2) des bulles extrêmement fines (une fraction de millimètre de diamètre) en envoyant un gaz sous une pression convenablement réglée (de l'ordre de 2 kg/cm^2) à travers une membrane en verre d'Iéna fritté de porosité dite G5(F) (habituellement employée comme filtre à bactéries). Cette membrane, soudée à l'extrémité d'un tube en verre par lequel arrive le gaz, occupe le fond d'un récipient en verre pyrex qui contient le liquide à étudier. Les bulles

gazeuses débouchant de la membrane dans le liquide montent lentement à sa surface; leurs dimensions n'ont pu être mesurées avec exactitude (les bulles, éclairées convenablement, apparaissent comme des points lumineux dans le liquide). Elles éclatent à la surface en produisant un brouillard extrêmement ténu qui paraît homogène à l'œil.

Un système collecteur en acier inoxydable est placé à une distance

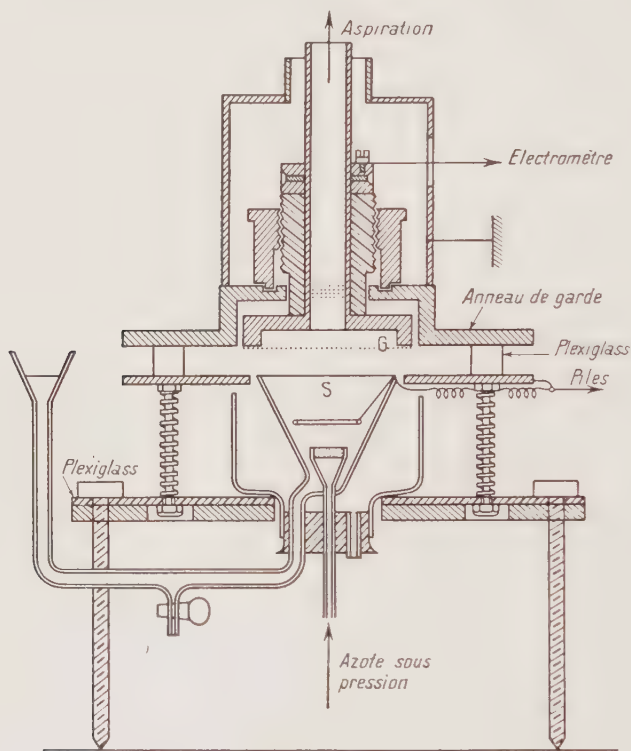


Fig. 2.

réglable de la surface du liquide. Il est constitué par une toile métallique tendue sous une sorte de cloche peu profonde. Les particules de brouillard peuvent être aspirées à travers cette grille grâce à une pompe à air centrifuge, mais, avant de passer dans le conduit relié à la pompe, elles se déchargent au contact de cette toile métallique et au contact de plusieurs autres toiles métalliques disposées au-dessus de la première. Tout le système collecteur, convenablement isolé, est relié à un électromètre qui permet de mesurer la charge acquise. Le collecteur

portant la grille est entouré d'un anneau de garde. Ce collecteur forme une armature d'un condensateur plan dont la seconde armature est constituée par la surface du liquide, qui est aussi entourée d'un anneau de garde. Un anneau de platine est plongé dans le liquide qui peut ainsi être mis à un potentiel déterminé.

Dans cette méthode, les gouttelettes sont déchargées (en vue de l'étude de leur charge) avant qu'elles n'aient cheminé dans des conduits : donc pas de perte de charges électriques par adhésion aux parois ou par recombinaison et pas de rebondissement aux parois avec apparition ou changement de charge. Dans ce cas, un phénomène éventuel de rebondissement contre la grille collectrice ne peut pas perturber la charge totale puisqu'en définitive toutes les particules se déchargent sur le système collecteur (En éclairant l'espace compris entre la surface liquide et la grille, on peut se rendre compte de l'efficacité de l'aspiration). En outre, en supposant qu'une gouttelette en passant dans une maille de la toile métallique soit divisée en plusieurs autres en frottant contre le fil de cette maille, les gouttelettes ainsi engendrées sont comme précédemment déchargées sur le système collecteur et contribuent à la charge totale comme l'aurait fait la gouttelette initiale non divisée dont la charge aurait été la somme des charges de ces gouttelettes.

Le gaz utilisé est de l'azote comprimé. D'après la littérature, la nature du gaz qui barbote n'a pas une influence essentielle ce qui montre que la quantité de gaz dissoute dans le liquide n'intervient pas notablement ⁽¹⁾. Avant d'arriver à la membrane, il traverse le dispositif classique destiné à le dessécher et à arrêter les charges électriques développées dans le gaz lors de sa détente. Peu avant d'arriver dans le filtre, il passe à travers une fine toile métallique tendue dans un tube métallique mis à la terre et destiné à débarrasser le gaz des charges électriques résiduelles éventuelles. On a d'ailleurs vérifié en isolant ce tube et en le reliant à un électromètre, qu'il n'acquiert pas de charge lors du passage du gaz, donc que le gaz ne contient pas de charges, et que le frottement du gaz contre la toile métallique n'en crée pas non plus.

En outre, nous avons vérifié que le simple passage du gaz à travers la membrane en verre fritté à l'état sec ne développe pas de charges (On fait passer le gaz à travers la membrane sans mettre de liquide dans le récipient et on aspire l'air surmontant la membrane, avec le système d'aspiration précédemment décrit, à travers la grille collectrice G : on ne constate aucune charge à l'électromètre relié à G).

Nous espérons donc dans ces conditions, mesurer *la totalité* de la charge des gouttelettes, charge due *uniquement* à la pulvérisation de la surface du liquide par éclatement des bulles. En outre, grâce à

(1) Nous verrons cependant dans notre étude l'influence de gaz tels que le gaz carbonique qui, dissous dans l'eau, se dissocie partiellement en ions.

l'homogénéité et à la petitesse de ces gouttelettes, nous espérons qu'elles proviennent d'une couche superficielle très mince.

Notre méthode présente en outre l'avantage de permettre l'étude de la pulvérisation des liquides en présence d'un champ électrique appliqué, autrement dit en fonction d'une charge électrique induite à la surface. On peut, en effet, établir une différence de potentiel entre le liquide et l'électrode collectrice dont le potentiel, fonction de la charge collectée, reste voisin de zéro ($\pm 0,3$ volt au maximum). L'étude en fonction d'un champ électrique n'a, à ma connaissance, été faite dans la littérature que par L. Bloch (7), qui disposait un disque collecteur au dessus d'une solution d'acide chlorhydrique dans laquelle il produisait un dégagement d'hydrogène par l'attaque de grenaille de zinc par l'acide chlorhydrique et il appliquait un champ électrique entre la solution et le disque. Mais, dans l'expérience de L. Bloch, la concentration de l'électrolyte varie dans le temps et aucune étude n'est faite en fonction de cette concentration.

REMARQUE. — Avec notre système collecteur des charges électriques des gouttelettes, nous mesurons la charge *globale* des gouttelettes. Si certaines gouttelettes portent une charge positive, les autres une charge négative, nous mesurons la somme de ces charges, donc l'excès des charges d'un signe par rapport à celles de l'autre signe. Si excès il y a. Par contre, la méthode où l'on entraîne les gouttelettes dans un condensateur de mesure, qui comporte les inconvénients déjà mentionnés, a du moins l'avantage suivant. Le condensateur est par exemple cylindrique et comporte une électrode centrale isolée et reliée à un électromètre. Suivant le signe du potentiel appliqué à cette électrode, elle capte les charges positives ou négatives. On peut ainsi connaître séparément l'intensité de ces deux charges. Une méthode plus perfectionnée consiste à utiliser un condensateur du genre tube d'Erikson qui permet en outre d'étudier la mobilité des différentes gouttelettes. Cette étude a été faite en particulier par Chapman (12) qui a fait l'hypothèse que les mobilités des différents porteurs dépendent de l'épaisseur de la couche de la surface affectée par la pulvérisation. Dans le cas de notre barbotage extrêmement fin et non turbulent, nous espérons avoir des porteurs de dimensions beaucoup plus homogènes. En outre, comme le fait remarquer Chapman lui-même, « tous les groupes de porteurs observés ont sans doute subi une évaporation et leurs dimensions d'équilibre sont déterminées par leur âge, leur charge, la tension superficielle, la pression de vapeur des gouttelettes, et les conditions d'humidité. Les groupes observés sont alors caractéristiques, moins de la couche de la surface, que de ces conditions ».

Ajoutons à cela les objections déjà citées, à savoir que les porteurs ont pu subir dans leur cheminement vers le condensateur de mesure des modifications dans leur nombre (pertes aux parois, recombinaisons)

et dans leur charge (hypothèse de Gill et Alfrey du rebondissement aux parois avec séparation de deux charges dont l'une reste sur la paroi et l'autre est emportée par le gaz vers le condensateur de mesure).

Pour toutes ces raisons, on peut craindre que les différents groupes de mobilités ainsi analysés ne reflètent pas fidèlement ceux émis par la pulvérisation initiale de la surface liquide. Nous préférons donc nous limiter à l'étude de la charge *globale* des gouttelettes émises.

BUT DE CETTE ÉTUDE. — On retient des études citées plus haut que la charge des gouttelettes, sa grandeur et son signe, dépendent essentiellement de la nature du liquide pulvérisé. Mais les résultats sont souvent contradictoires en raison de l'influence énorme du degré de pureté des liquides étudiés. Parmi les liquides purs l'eau semble se comporter d'une façon très particulière en donnant des gouttelettes portant une charge négative importante par rapport aux autres liquides. De plus l'addition à l'eau d'électrolytes diminue cette charge, et, pour quelques auteurs, l'annule pour une concentration suffisante et peut l'inverser, la charge positive résultante étant toutefois extrêmement faible (le 1/1 000 de la charge négative de l'eau).

Jusqu'à présent les explications qui ont été données de ces phénomènes sont les suivantes :

Lénard avait émis l'hypothèse de l'existence d'une couche double à la surface de l'eau, liée à une certaine répartition des molécules, et telle que la couche négative serait du côté le plus extérieur de l'eau. La pulvérisation, en affectant surtout la pellicule superficielle de l'eau, donnerait naissance à des gouttelettes qui, pour la plupart, emporteraient cette charge négative. Il fait reposer sa théorie de la double-couche sur une certaine structure de l'eau, formée de molécules complexes, et il suppose en outre que des électrons sont libres de passer dans cette couche entre des molécules voisines. Quand on ajoute un électrolyte à l'eau, les ions modifient la structure de la double-couche d'où leur influence sur le phénomène étudié.

Jusqu'à il y a quelques années, tous les auteurs qui ont étudié ce phénomène l'ont interprété sur la base de la théorie de Lénard ; pourtant depuis Lénard, on a pu formuler des idées plus précises sur la structure de l'eau et des solutions électrolytiques. Notamment, l'eau ne serait pas formée de molécules complexes mais aurait la configuration décrite par Bernal et Fowler (4). En outre, des études plus récentes sur les doubles-couches aux interfaces ont montré que nous sommes loin de connaître l'exacte réalité sur ces structures (1) (15). Il était donc intéressant de reprendre cette étude. M. le Professeur E. Darmon, en étudiant le mécanisme de la triboélectricité dans le cas des corps solides, pense que pour les liquides comme pour les solides, « la production des charges a lieu par rupture d'une organisation à liaisons électriques » (16) (31). Cette conception s'appuie notamment sur les

expériences de Milhoud sur la machine à vapeur d'eau d'Armstrong. Milhoud a montré que « les charges sont produites par le mouvement turbulent des gouttes d'eau. Dans un écoulement laminaire ou avec de la vapeur surchauffée la charge est nulle » (31).

Nous verrons à la fin de cette étude l'application de cette conception. Mlle G. Sutra (31) a suggéré l'intérêt d'une étude de ce phénomène avec un champ électrique extérieur.

Par ailleurs une autre hypothèse a été émise récemment par Gill et Alfrey (21) comme je l'ai déjà dit. Elle attribue l'électrisation mesurée à un processus secondaire dû au dispositif expérimental. Comme nous l'avons vu, notre dispositif expérimental est tel qu'il doit permettre de se prononcer sur la validité de cette hypothèse.

CHAPITRE II

Résultats expérimentaux.

Nous avons fait une étude de ces phénomènes pour l'eau et pour différents électrolytes de concentrations diverses en présence d'un champ électrique variable.

D'après la description faite du dispositif expérimental, il fonctionne de la façon suivante :

La surface du liquide où viennent éclater les bulles forme l'électrode inférieure S d'un condensateur plan dont l'électrode supérieure G est constituée par la grille collectrice (fig. 2).

A. — Examinons d'abord ce qui se passe quand il n'y a pas d'aspiration au-dessus du liquide à travers la grille (30). Alors l'espace compris entre les deux électrodes S et G contient les gouttelettes d'eau provenant de l'éclatement des bulles ; on constate avec un éclairage convenable qu'un certain nombre d'entre elles sont expulsées avec une vitesse initiale suffisamment grande pour qu'elles frappent la grille collectrice située par exemple à 1 cm. au dessus de la surface liquide ; la plupart y restent adhérentes ; les autres, ainsi que celles qui n'ont pas été projetées aussi haut, retombent dans le liquide.

Appliquons un champ électrique entre S et G. On constate que les gouttelettes projetées avec une vitesse très grande atteignent encore G sans paraître être affectées par le champ. Les autres gouttelettes projetées moins haut ont leur mouvement changé par l'établissement du champ ; les unes sont freinées, les autres accélérées ; elles portent donc une charge électrique et elles se déplacent sous l'effet de la résultante du champ et de la pesanteur, en subissant, de plus, un freinage dû à la résistance de l'air. Ainsi la grille G attire celles qui portent des charges

de signe contraire au sien, et, quand on fait croître le champ, elle en soustrait de plus en plus à la pesanteur.

Quand la grille G est négative par rapport à la surface du liquide (ce dernier étant relié au pôle positif), elle recueille les gouttelettes chargées positivement ; si elle est reliée à l'électromètre, on observe un courant que nous appellerons « positif » et désignerons par i^+ ; quand G est positive par rapport à la surface reliée au potentiel négatif, elle recueille les gouttelettes chargées négativement, et on observe à l'électromètre un courant dit « négatif » que nous appellerons i^- .

Cas de l'eau pure. — La courbe de ces courants en fonction du champ électrique appliqué entre S et G pour l'eau bidistillée est repré-

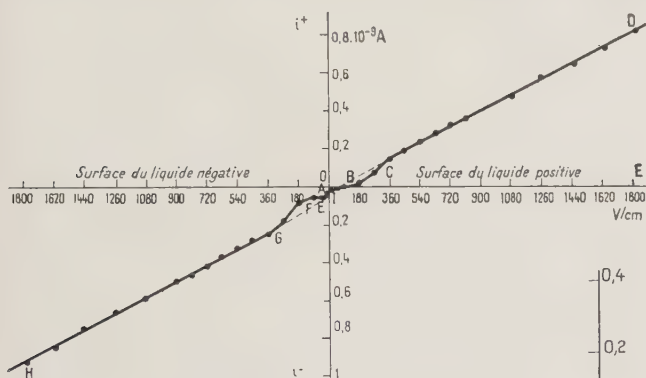
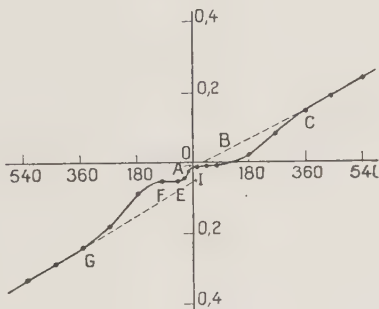


Fig. 3.

Fig. 3 bis. — Agrandissement de la partie centrale de la courbe de la figure 3.



sentée sur la figure 3. On y a porté en abscisses la grandeur du champ électrique appliqué entre S et G, et en ordonnées les courants mesurés à l'électromètre. Sur cette figure, on voit :

1) Lorsque le champ est nul, on a en OA un courant i_0^- négatif ; ce courant est donc dû à la décharge des gouttelettes qui ont une vitesse de projection initiale suffisamment grande pour atteindre la grille ; puisque ce courant i_0^- est négatif, c'est que les gouttelettes possèdent un excès de charges négatives.

2) Quand le champ n'est pas nul, et est tel que la surface du liquide est positive, nous observons sur la partie AB de la courbe

(B étant le point d'intersection avec Ox) que le courant est encore négatif mais diminue en valeur absolue quand le champ croît. Il peut diminuer pour plusieurs raisons : soit que les gouttelettes négatives sont en moins grand nombre du fait d'une modification de l'état électrique de la surface qui est chargée positivement par le champ, soit que les gouttelettes négatives encore existantes soient repoussées par le champ, soit qu'il y ait une émission accrue de gouttelettes positives du fait de l'état électrique (positif) de la surface, soit que davantage de gouttelettes positives soient attirées jusqu'à la grille du fait du champ croissant. Nous reviendrons par la suite sur ces divers points.

Au point B de la courbe (correspondant à un champ de 150 volts/cm environ dans les conditions d'expérience de la courbe) le courant est nul, c'est-à-dire que la somme des charges positives et négatives des gouttelettes qui arrivent sur G est nulle. A partir de B, en raison du champ croissant, le courant devient positif c'est-à-dire que l'apport de charges positives l'emporte sur l'apport de charges négatives, et cela peut être encore dû à la résultante des diverses actions mentionnées plus haut.

A partir du point C, la variation du courant i^+ devient linéaire avec le champ. On peut supposer que cela signifie que pour les champs supérieurs à une certaine grandeur (360 volts/cm dans les conditions d'expérience) la totalité des gouttelettes positives est captée, et que la variation du courant ne dépend plus du nombre de gouttelettes captées, mais seulement de leur charge, et que leur charge croît proportionnellement au champ. En effet elles proviennent d'une surface chargée positivement dont la charge est elle-même proportionnelle au champ. Toutefois nous remarquons que *la droite CD ne passe pas par l'origine*, mais coupe l'axe des ordonnées précisément en A. On peut interpréter ce fait en disant que dans la région CD, et quelle que soit la valeur de E, la grille recueille un courant positif proportionnel au champ, diminué de la valeur du courant $i_0 = OA$ qui était fourni sous champ nul par les gouttelettes qui atteignaient G par le seul fait de leur grande vitesse de projection. Il faut donc en conclure que, jusqu'à des champs de 1 800 volts/cm, tels que la surface est chargée positivement, le barbotage fait sortir quand même de cette surface des gouttelettes porteuses d'une charge négative et émises avec une grande vitesse.

Il est assez compréhensible que lorsque la surface est chargée positivement, elle communique aux gouttelettes qui proviennent de sa pulvérisation une charge positive proportionnelle au champ.

Il est également compréhensible que si en outre, des gouttelettes négatives sortent du liquide, et si elles ont une vitesse de sortie suffisante, elles atteignent la grille G malgré un champ électrique contraire.

Mais ce qui peut étonner, c'est que lorsque la surface est chargée

positivement, elle puisse émettre des gouttelettes négatives comme nous venons de le constater. Nous proposons une explication de ce fait à la fin de ce travail.

3) Continuons l'examen de la courbe de la figure 3 : Quand le champ est tel que la surface du liquide est chargée négativement, la grille G étant positive, on observe pour des champs faibles (portion AE) un accroissement des courants négatifs quand le champ croît, puis un palier EF. Nous pensons alors que la grille, attractive cette fois pour les gouttelettes négatives, attire de plus en plus de gouttelettes négatives, qui sont déjà produites sous champ nul mais qui n'ont pas une vitesse suffisante pour vaincre la pesanteur et atteindre la grille sous champ nul ; dès que le champ croît elles sont attirées par G ; en E elles sont toutes captées puisque de E à F le courant est sensiblement constant, et ce n'est qu'à partir de F que se fait sentir l'enrichissement de la couche superficielle du liquide en charges négatives cette fois. De F à G davantage de gouttelettes sont soustraites à la pesanteur et en outre leur enrichissement en charges augmente avec le champ. De G à H toutes les gouttelettes sont captées par la grille, et l'accroissement de i^- proportionnellement au champ est dû uniquement à l'enrichissement, correspondant au champ, de la surface émettrice des gouttelettes, donc des gouttelettes elles-mêmes.

Ici encore le fait qu'il paraît intéressant de dégager est le suivant : la droite HG prolongée coupe l'axe des i en un point I qui a sensiblement la même ordonnée que le palier EF. Cela peut signifier que dans la région GH, où toutes les charges dues à l'enrichissement de la surface correspondant au champ sont captées, il s'y ajoute les charges négatives émises sous champ nul et correspondant à un courant $I_0^- = OI$.

Remarquons que dans la discussion du paragraphe 2 précédent, le courant négatif sous champ nul qui intervenait dans le courant total était égal à $i_0^- = OA$, et non pas à $I_0^- = OI$. On peut expliquer ce fait en admettant que, sous champ nul, et à plus forte raison sous champ retardateur, seules arrivent sur la grille les gouttelettes qui ont une vitesse de projection suffisante ; les gouttelettes de vitesse faible sont rejetées. Dans le cas d'un champ attractif au contraire, celui-ci favorise l'arrivée de toutes les gouttelettes négatives sur la grille. D'après la courbe de la figure 3, il faut, dans les conditions de l'expérience, un champ de 45 volts/cm environ pour les capter toutes.

En résumé, sous champ nul, l'excès des charges négatives des gouttelettes émises, correspondrait, si elles étaient toutes captées, à un courant $I_0^- = OI$. Le courant $i_0^- = OA$ correspond à la charge de celles de ces gouttelettes qui atteignent effectivement le plateau.

Ainsi, dans ce cas où la surface du liquide est chargée négativement, comme dans le cas où elle est chargée positivement, les gouttelettes portent une charge liée directement à un enrichissement en charge de la couche superficielle dépendant du champ et il se superpose à cette

charge un excès de charges négatives indépendant, pour une polarité donnée, du champ électrique appliqué, mais différent pour les deux polarités.

B. — Rappelons que la courbe de la figure 3 dont nous venons d'essayer d'interpréter l'allure, a été obtenue en l'absence d'aspiration à travers la grille.

Si l'on produit une aspiration suffisante, dirigée de bas en haut, toutes les gouttelettes sont alors captées par la grille, parce que l'on remplace de la sorte la force de freinage due à la résistance de l'air dont l'effet venait renforcer la pesanteur, par une force ascensionnelle qui neutralise l'effet de la pesanteur. En effet, on observe, dans ce cas, que les courbes caractéristiques *courant-champ appliqué* sont modifiées dans un sens que nous allons maintenant examiner en comparant les courbes obtenues avec aspiration aux courbes sans aspiration que nous venons de voir.

Remarquons d'ailleurs que l'on peut très bien envisager une étude en fonction de l'intensité de l'aspiration, étude qui permettrait de préciser la distribution, selon les vitesses initiales, en groupes de porteurs tout comme dans les méthodes à entraînement gazeux dans un condensateur d'Erikson.

La figure 4 montre la courbe précédemment obtenue avec l'eau sans aspiration (fig. 4 *a*) et la courbe obtenue quand on établit une aspiration de l'air contenu dans l'espace SG à travers la grille (fig. 4 *b*). Étudions cette dernière courbe et remarquons :

1) Quand la surface est chargée négativement, on obtient pour i , dans tout le domaine des champs étudié, une droite IH qui se superpose exactement à la droite GH de la courbe sans aspiration *a*, et qui passe pour un champ nul par le même point I. Cela signifie que le seul effet de l'aspiration a été d'amener, sur la grille collectrice, les gouttelettes que le champ électrique, dans la région IG de la courbe (*a*) (sans aspiration), était trop faible pour capter. On voit que l'aspiration permet en particulier de recueillir sous champ nul la totalité du courant négatif $I_0^- = OI$ et non plus seulement le courant $i_0^- = OA$ dû aux seules gouttelettes qui atteignaient la grille.

2) Quand la surface est chargée positivement, on voit en comparant les deux courbes (avec et sans aspiration) que l'aspiration, dans le domaine JC de la courbe (*b*) a pour effet de capter les gouttelettes positives pour lesquelles le champ attractif était insuffisant (région BC de la courbe (*a*)). La droite JD de la courbe (*b*) coupe l'axe des i au point A tel que $OA = i_0^-$ comme la droite CD de la courbe (*a*). En outre la région AB est devenue IJ avec $OJ < OB$, c'est-à-dire que le champ nécessaire pour annuler les courants négatifs est plus petit avec l'aspiration qu'en l'absence d'aspiration, parce que davantage de charges positives sont captées du fait de l'aspiration. Le décalage des droites IH

et JD montre que la répulsion du champ électrique dans la région JD, vis-à-vis d'une partie des gouttelettes négatives, l'emporte sur l'effet de l'aspiration.

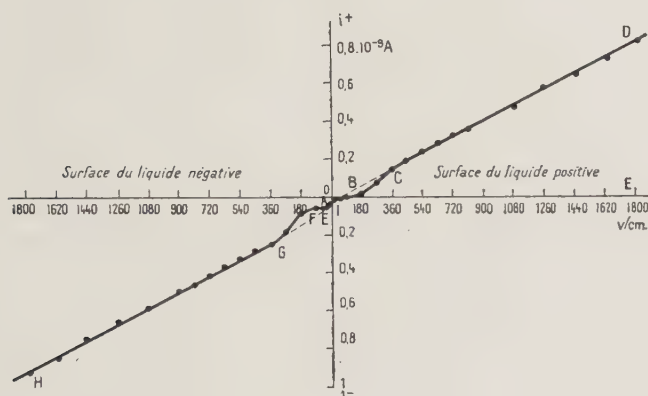


Fig. 4 a.

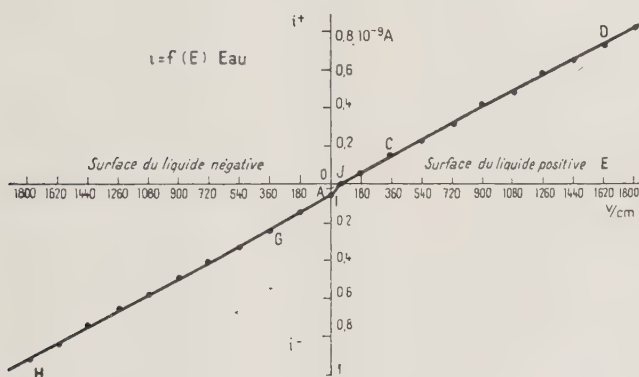


Fig. 4 b.

Conclusion de l'étude des courbes caractéristiques courant-champ appliqué, pour l'eau avec et sans aspiration. — a) Nous avons expliqué dans le chapitre « méthode de mesure et appareillage » que notre méthode, notamment quand il y a aspiration des gouttelettes à travers la grille, élimine les processus secondaires susceptibles de fausser les résultats. Nous pouvons donc dire, comme première conclusion de notre étude, que la pulvérisation de surfaces d'eau par barbotage donne bien naissance à des gouttelettes portant un excès de charges négatives, et que c'est là un effet qui est inhérent au phéno-

mène de pulvérisation superficielle, et qu'il n'est pas dû, contrairement à certaines hypothèses, à des processus secondaires.

b) De plus l'étude de l'influence d'un champ électrique sur la surface du liquide a montré que le courant négatif qui se produit sous champ nul est encore émis quand la surface du liquide porte une charge positive ou négative. Ce courant négatif se superpose au courant provenant de la charge induite par le champ à la surface du liquide, autrement dit au courant provenant de l'enrichissement de la surface en ions du signe imposé par le champ électrique appliqué (l'étude a été faite pour des champs allant de 0 à 1 800 volts cm).

Schéma électrique de notre système de mesure. — L'eau bidistillée étant très peu conductrice, ainsi que les solutions les plus diluées étudiées, on peut se demander si la charge émise à la surface est renouvelée suffisamment rapidement, autrement dit, s'il ne se produit pas de chute de potentiel entre l'anneau et la surface.

L'ensemble de notre système de mesure peut être représenté par le schéma électrique de la figure 5.

Un système de piles de f. e. m. E sert à charger le condensateur SG .

Le transport de charges par les gouttelettes entre S et G peut être considéré comme un courant de fuite i du condensateur.

Par conséquent tout se passe comme si le condensateur SG avait une résistance de fuite r .

Soit R_L la résistance électrique de la colonne liquide contenue dans le récipient où a lieu le barbotage (entre l'anneau qui y est plongé et la surface).

Soit R la résistance de charge interposée entre l'aiguille isolée de l'électromètre et la terre.

Quand le régime permanent est atteint, le courant i est égal à :

$$i = \frac{E}{R + R_L + r}$$

soit :

$$R + R_L + r = \frac{E}{i}.$$

Par exemple sur la courbe de la figure 7, pour $E = 1\,800$ volts cm, on a $i \simeq 0,20 \cdot 10^{-9}$ ampères. On en déduit :

$$R + R_L + r \simeq 1 \cdot 10^{13} \text{ ohms.}$$

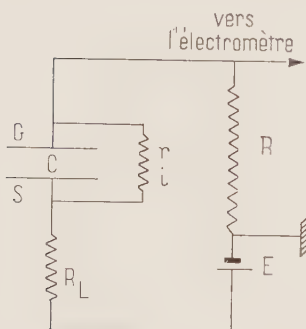


Fig. 5.

Les résistances R utilisées étaient de l'ordre de 10^9 à 10^{10} ohms (10^9 dans le cas de cet exemple). Quant à la résistance R_L on la calcule à partir de la mesure de la résistivité du liquide, elle est de l'ordre de 10^6 ohms. On voit alors que R et R_L sont négligeables devant 10^{13} ohms. On a pratiquement : $r \simeq 1.10^{13}$ ohms et le courant i est égal sensiblement à $i = \frac{E}{r}$.

Autrement dit, la totalité de la tension appliquée se retrouve entre les électrodes du condensateur SG.

Influence des caractéristiques des bulles. — Si C est la capacité du condensateur SG, la surface acquiert, dans un champ de E volt/cm, la charge $Q = CE$; une fraction f de cette charge, soit $fQ = fCE = kE$ (k étant une constante) passe dans les gouttelettes; la pente des droites (branches linéaires des courbes de la figure 4) est donc $k = fC$.

Soit n le nombre des bulles qui éclatent par seconde, s l'élément de pellicule superficielle projetée par la bulle qui éclate; ns représente alors la surface pulvérisée par seconde et $\frac{ns}{S}$ est la fraction de la surface totale pulvérisée par seconde. Nous adopterons l'hypothèse faite par G. Sutra (31) selon laquelle la charge induite par le champ électrique à la surface du liquide est localisée dans une couche suffisamment mince pour que la pellicule pulvérisée par une bulle la contienne entièrement en épaisseur.

Dans ces conditions la fraction de charge f emportée par les gouttes est égale à la fraction de surface pulvérisée par seconde, c'est-à-dire à $\frac{ns}{S}$. La pente des droites obtenues est alors dans cette hypothèse : $k = fC = \frac{ns}{S}C$. Elle dépend donc du nombre de bulles qui éclatent par seconde et de la dimension des bulles. La question se pose alors de savoir dans quelle mesure la variation de ces grandeurs avec la concentration des solutions peut influencer sur les pentes des droites considérées, et sur les courants obtenus sous champ nul qui, eux aussi, varient avec la valeur de la fraction de surface pulvérisée.

Les courbes courant-champ que nous avons étudiées pour divers

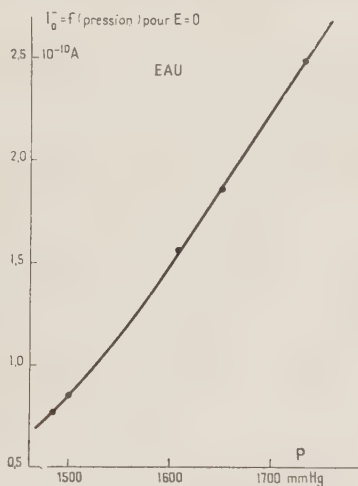


Fig. 6.

électrolytes en vue de leur comparaison ont été établies *pour une pression de gaz constante* à la membrane de verre fritté. Quand cette pression augmente, le nombre de bulles produites augmente, ainsi que le nombre des gouttelettes et la charge totale recueillie, comme le montre la courbe de I_0^- en fonction de la pression, relative à l'eau sous champ nul (fig. 6).

En outre, pour une pression de gaz constante et une même membrane, les caractéristiques des bulles dépendent de la nature du liquide, et ceci aussi bien à l'interface membrane-liquide que liquide-air. Théoriquement on peut calculer le rayon R d'une bulle issue d'un tube capillaire de rayon intérieur r ; en effet, la bulle se détache de l'orifice quand sa grosseur est telle que sa force ascensionnelle ($\frac{4}{3}\pi R^2 \rho g$) est à peine supérieure à la force capillaire entre l'orifice et la bulle ($2\pi r\sigma$). ρ est la différence entre les densités du liquide et du gaz. σ est la tension superficielle.

Indépendamment de l'étude du phénomène d'ionisation qui nous intéresse, on trouve dans la littérature (5) des études expérimentales portant spécialement sur la formation de bulles dans un liquide. Il résulte de ces études que la dimension réelle des bulles est assez éloignée de la valeur théorique. Nous n'entrerons pas dans les détails des facteurs qui interviennent d'une façon extrêmement complexe, mais nous retiendrons seulement qu'il n'existe pas à ce jour de relation précise entre la dimension des bulles et la nature du liquide (densité, viscosité, tension superficielle) qui permette de fixer ou de connaître avec certitude la dimension des bulles.

En produisant un barbotage sous une pression déterminée dans les diverses solutions que nous avons étudiées, nous avons constaté à l'œil nu que le barbotage a le même aspect pour l'eau et les solutions de concentration inférieure à 1.10^{-3} N. Par contre, pour les solutions plus concentrées l'aspect change très sensiblement : les bulles deviennent encore plus ténues mais plus nombreuses. Nous nous sommes limitée à l'étude comparative des solutions pour de grandes dilutions pour ne pas avoir à tenir compte de la variation des dimensions des bulles, variation difficile à apprécier.

Remarquons d'ailleurs que les auteurs qui ont étudié l'ionisation des gouttelettes par barbotage ne se sont pas préoccupés de cette influence.

Courbes courant-champ obtenues pour divers électrolytes ⁽¹⁾ (avec l'aspiration). — La figure 7 représente une courbe relative à l'eau bidistillée ainsi que les courbes obtenues avec des solutions d'acide nitrique de concentrations différentes.

(¹) Les produits chimiques utilisés sont de haute pureté (produits Johnson-Matthey et Merck).

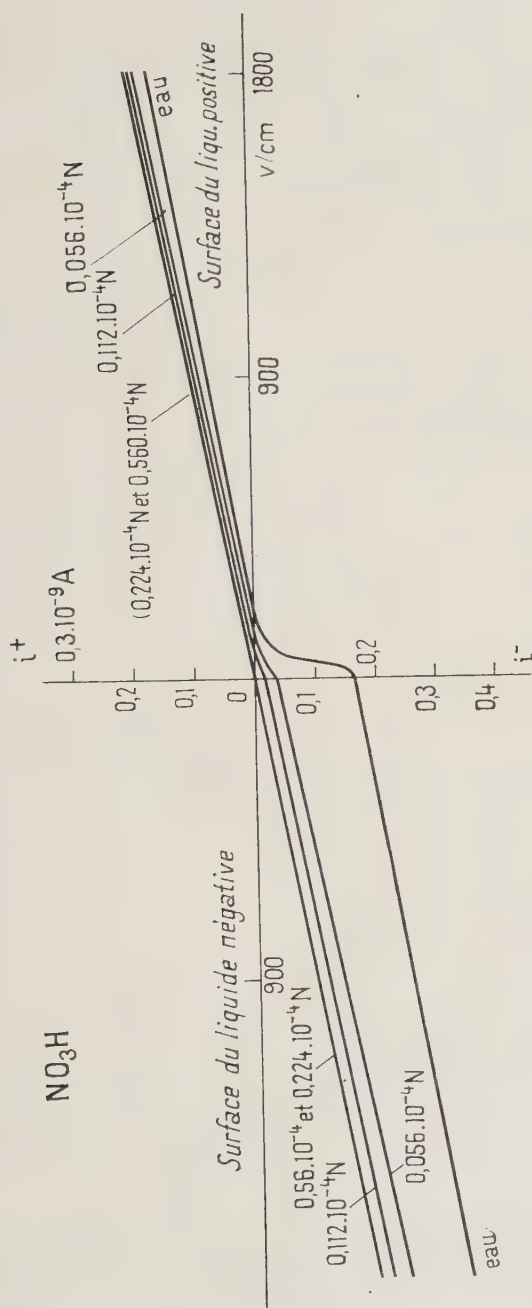


Fig. 7. — Courbes « courant-champ électrique » obtenues avec des solutions d'acide nitrique de différentes concentrations (La courbe obtenue avec l'eau pure est rappelée).

Pour une solution $0,056 \cdot 10^{-4}$ N de NO_3H on observe que la pente des régions linéaires est sensiblement la même que pour l'eau, mais le courant I_0 sous champ nul a diminué notablement. Cet effet est encore plus accentué pour une solution $0,112 \cdot 10^{-4}$ N. Pour des solutions moins diluées ($0,224 \cdot 10^{-4}$ N et $0,560 \cdot 10^{-4}$ N), le courant I_0 est pratiquement nul à l'échelle de la figure, et les régions linéaires, qui présentent toujours la même pente que les courbes précédentes, sont sensiblement confondues.

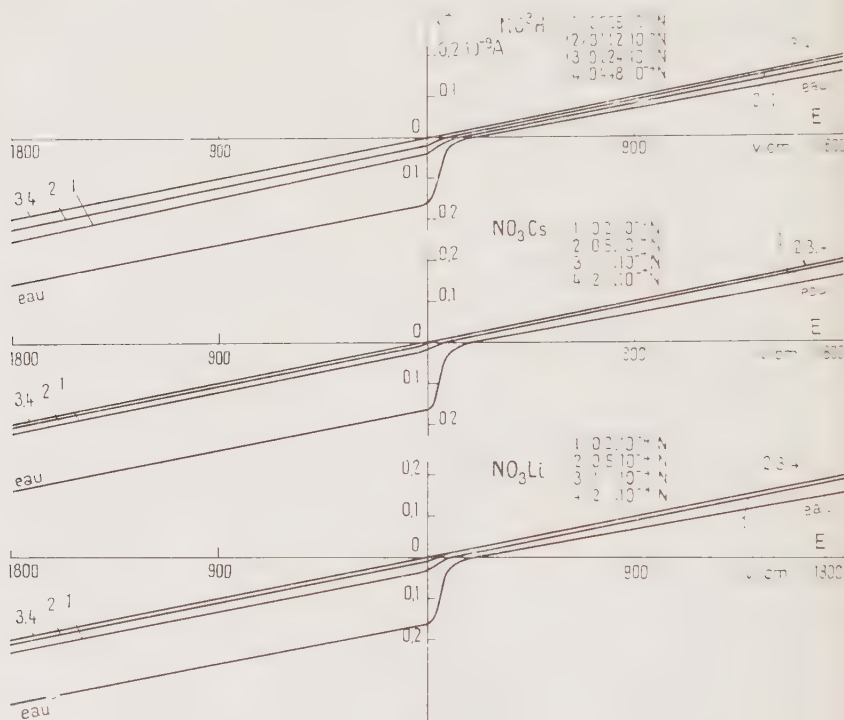


Fig. 8.

On retrouve ce même aspect sur la figure 8 où on a représenté, outre les résultats précédents pour l'acide nitrique, ceux concernant des solutions de nitrate de césium et de nitrate de lithium pour une gamme de concentrations un peu moins diluées que celles pour l'acide nitrique.

On observe encore une diminution des I_0 quand la concentration augmente et aussi que la rapidité de cette diminution avec la concentration augmente quand on va de NO_3Li à NO_3Cs puis à NO_3H c'est-à-dire quand la mobilité des cations augmente.

Nous remarquerons que les pentes des droites ne changent pas, non seulement pour les diverses concentrations d'un même électrolyte, mais même quand on va d'un électrolyte à l'autre, ce qui confirme notre hypothèse sur le peu d'influence de la nature de l'électrolyte sur la formation des bulles dans le cas de faibles concentrations.

Nous résumons ces observations, valables pour le domaine de concentrations étudié, de la façon suivante :

Sous champ nul les courants négatifs, dus à l'excès de charges négatives des gouttelettes, diminuent quand la concentration des solutions augmente, et différemment selon la nature de l'électrolyte.

Les régions linéaires des courbes courant-champ ont la même pente, ce qui nous fait espérer que, pour ces concentrations, les dimensions et le débit des bulles sont les mêmes pour la pression de gaz utilisée dans nos expériences. Cette constatation nous autorise à faire une étude comparative des courants sous champ nul pour divers électrolytes.

En outre, nous avons dit, dans la description de la méthode, que l'électrode G se trouve portée du fait de la charge recueillie à un potentiel qui varie avec la charge mais qui n'excède jamais 0,3 volt dans les conditions des expériences. Les courbes courant-champ montrent l'influence négligeable de ce potentiel sur la valeur des courants dits « sous champ nul ».

De plus nous avons vérifié que les potentiels de contact de la chaîne de conducteurs sont négligeables.

Étude comparative des courants I^- obtenus sous champ nul avec divers électrolytes. — Dans ce qui suit nous réserverons le terme I_0^- aux courants relatifs à l'eau pure, et nous désignerons par I_x^- les courants relatifs aux diverses solutions (Nous désignerons par « eau pure » l'eau bidistillée que nous avons utilisée).

Nous avons donc mesuré les courants (I_x^-) dus à l'excès des charges négatives portées par les gouttelettes quand la surface émettrice est dans un champ électrique nul. En vue d'une relation éventuelle de ces courants de pulvérisation avec la mobilité des ions, nous avons chaque fois mesuré la résistivité ρ de nos solutions à l'aide d'un pont de Kohlrausch (fréquence 1 000 hertz).

Remarquons que pour les solutions très diluées l'acide carbonique, inévitablement dissous quand on a des solutions à l'air libre, n'est pas négligeable. L'eau que nous avons utilisée était de l'eau bidistillée au laboratoire dont la conductibilité spécifique était de $1,2 \cdot 10^{-6}$ mhos à la température de la salle (Glasstone (22) donne $0,8 \cdot 10^{-6}$ à 18° C pour la valeur la moins élevée de la conductibilité spécifique de l'eau qu'on puisse obtenir en présence d'air, c'est-à-dire avec CO_2 dissous) (1).

(1) « L'eau de Kohlrausch » a une conductibilité spécifique de $0,05 \cdot 10^{-6}$ mhos mais elle est difficile à préparer en grandes quantités et doit être utilisée sous atmosphère inerte.

Nous avons mesuré le pH de l'eau utilisée et en avons conclu que notre eau bidistillée pouvait être considérée comme un acide faible de normalité égale à $2 \cdot 10^{-6}$.

En conséquence, quand nous étudions, d'une part, les courants I_x^- et d'autre part, la résistivité ρ pour les solutions très diluées, il s'agit de I_x^- et de ρ résultant non seulement de l'action des ions introduits intentionnellement, mais aussi des ions provenant de la faible dissociation de l'acide carbonique d'origine atmosphérique dans l'eau.

Nous allons passer en revue les résultats obtenus pour ρ et pour I_x^- en fonction de la concentration des solutions.

1) Etude des solutions de ClH et de $ClNa$ (fig. 9). — Les courbes des figures 9(a) et 9(b) représentent, en fonction de la concentration des solutions, d'une part, les courants I_x^- pour des solutions de ClH et de

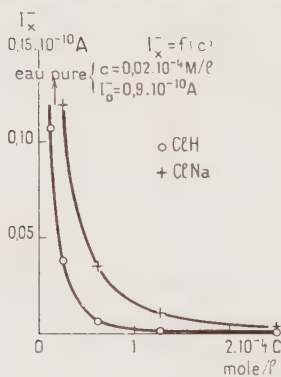


fig. 9 (a)

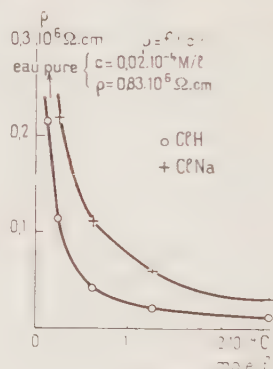


fig. 9 (b)

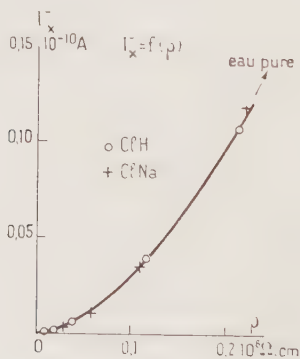


fig 9 (c)

Fig. 9.

ClNa, d'autre part, la résistivité ρ de ces solutions. Les points correspondant à l'eau pure utilisée sont en dehors des limites de la figure, mais les coordonnées correspondantes y sont indiquées. La représentation des courbes en échelle logarithmique ou semi-logarithmique ne donne pas d'allure caractéristique. Nous voyons que, pour les solutions de ClH et de ClNa, le courant I_x^- des gouttelettes décroît quand la concentration croît, et ceci correspond à une décroissance de la résistivité des solutions. Pour une même concentration, l'influence de ClH et de ClNa n'est pas la même : Pour avoir le même courant I_x^- (ou encore le même abaissement ($I_0 - I_x^-$) des courants par rapport à l'eau) il suffit d'une concentration moins grande de ClH que de ClNa.

Mais si on trace la courbe des I_x^- en fonction de ρ (fig. 9(c)), les points relatifs aux solutions de ClH et de ClNa se *placent sur la même courbe*, ce qui montre que l'effet sur I_0 est le même pour des solutions de même résistivité. La charge des gouttelettes diminue quand la résistivité de la solution diminue.

Soit χ la conductibilité spécifique des solutions ($\chi = \frac{1}{\rho}$). En outre, on définit la « conductibilité équivalente » égale à $\Lambda = \frac{1000\chi}{C}$, C étant la concentration exprimée en équivalents-grammes par litre.

On sait que si u_+ et u_- sont les mobilités du cation et de l'anion, on a :

$$\Lambda = \mathcal{F}(u_+ + u_-).$$

D'où :

$$\frac{1}{\rho} = \chi = \frac{C\mathcal{F}}{1000} (u_+ + u_-).$$

La conductibilité des solutions est donc proportionnelle au produit de la concentration par la somme des mobilités du cation et de l'anion ; mais en fait u_+ et u_- sont fonction de la concentration.

Pour des solutions de même anion, et pour une concentration donnée, χ ne dépend que de la mobilité du cation.

Or, nous avons observé précédemment que l'effet sur les courants I_0^- de ClH et de ClNa est une fonction de la conductibilité ; il dépend donc de la mobilité du cation (les anions sont Cl^- dans les deux cas). Nous en concluons que ClH est plus efficace que ClNa pour abaisser la charge des gouttelettes (par rapport à celle de l'eau pure) parce que la mobilité du cation H^+ est supérieure à celle du cation Na^+ .

2) **Etude des solutions de NO_3H , NO_3Cs , NO_3Li** (fig. 10). — Les figures 10(a) et 10(b) représentent I_x^- et φ en fonction des concentrations pour des solutions de NO_3H , NO_3Cs , NO_3Li . Ici encore les anions étant les mêmes, les différences résident dans l'influence différente des cations. La conductibilité de H^+ est supérieure à celle de Cs^+ qui est elle-même supérieure à celle de Li^+ . Les courbes de I_x^- en fonction de

C montrent que I_x est moins intense (c'est-à-dire que l'abaissement de la charge négative de l'eau est plus important quand on passe des solutions contenant le cation H^+ aux solutions contenant Cs^+ , puis aux solutions contenant Li^+). Cette influence prédominante de la conductibilité des cations est encore mise en évidence en traçant la courbe de I_x en fonction de ρ (fig. 10(c)). La courbe est sensiblement la même pour les 3 électrolytes.

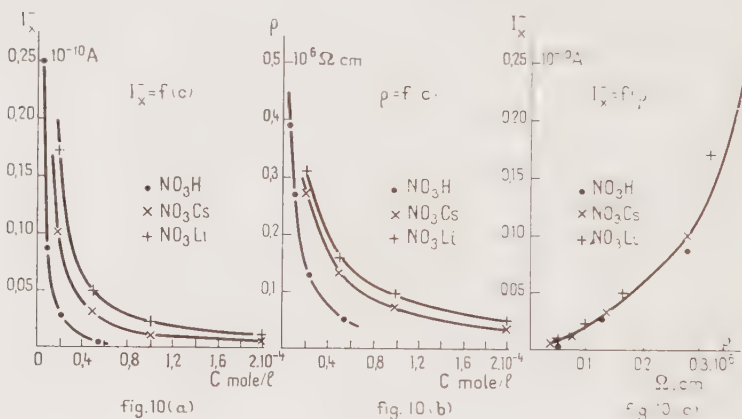


Fig. 10.

3) Etude des solutions de NO_3H , NO_3K , $(NO_3)_2Ba$, NO_3Ag (fig. 11).

— La figure 11 représente directement la courbe des I_x en fonction de la résistivité ρ des solutions. Là encore, les points expérimentaux se placent sensiblement sur une courbe commune, quoique la concordance ne soit pas toujours parfaite; mais puisque le phénomène est lié d'une façon assez précise, semble-t-il, à la conductibilité des solutions, il doit dépendre de la température, et dans une étude ultérieure les solutions soumises à la pulvérisation devront être étudiées dans une enceinte isotherme. Toutefois, la concordance des courbes est suffisante pour qu'on puisse affirmer l'influence essentielle de la conductibilité des ions sur l'intensité des charges négatives émises.

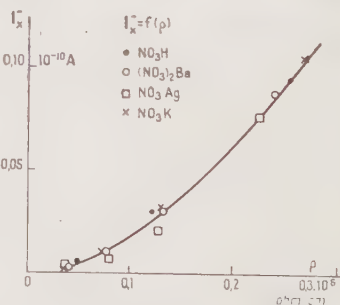


Fig. 11.

4) Etude de l'influence des anions (étude de solutions de HLi , FLi , $OHLi$) (fig. 12). — Les figures 12(a) et 12(b) représentent les courbes des courants I_x et de la résistivité ρ , en fonction de la concentration, pour

des solutions de ILi, FLi et OHLi. La conductibilité à concentration égale des solutions de OHLi étant supérieure à celle des solutions de ILi et FLi, la courbe de ρ pour OHLi devrait se placer au-dessous des deux autres ; mais en raison sans doute de la présence d'acide carbonique dans l'eau, il y a neutralisation partielle de OHLi par l'acide carbonique, ce qui explique que la résistivité est très supérieure, pour les concentrations inférieures à $1,4 \cdot 10^{-4}$ N, à ce qu'on attendait.

Les courbes de I_x^- pour ILi et FLi se placent identiquement par rapport à celles de ρ comme dans l'étude des solutions précédentes c'est-à-dire que la solution la plus conductrice abaisse le plus l'excès de charges négatives des gouttelettes. Ici le cation est commun, et les différences sont dues aux différences de conductibilité des anions.

Pour OHLi, la courbe des I_x a tendance à reproduire l'anomalie observée pour ρ .

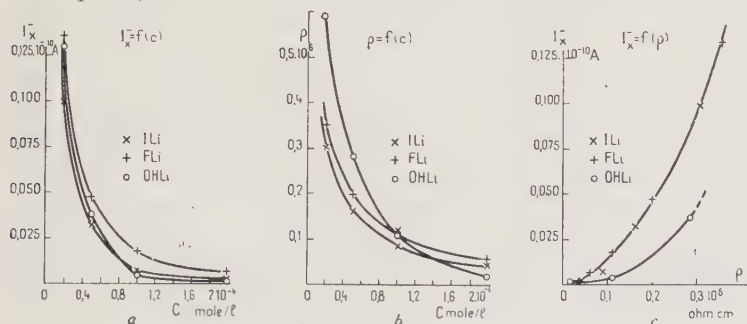


Fig. 12.

De même, quand on trace la courbe de I_x^- en fonction de ρ (fig. 12 (c)), on obtient la même courbe pour ILi et FLi, mais OHLi donne une courbe distincte.

CONCLUSION DE CES ÉTUDES. — Mise à part l'exception présentée par la lithine, nous constatons que des solutions électrolytiques de même concentration ne communiquent pas le même excès de charge aux gouttelettes issues de leur surface par pulvérisation, et que ce sont des solutions de *même conductibilité* qui leur communiquent sensiblement la même charge (ou, dans un autre langage, abaissent dans une même mesure l'excès des charges négatives portées par les gouttelettes).

Ceci suggère l'idée suivante : on sait qu'en électrochimie, une des méthodes d'étude de la dissociation des électrolytes faibles consiste à étudier leur conductibilité, dont on déduit le coefficient d'ionisation. Puisque le phénomène que nous étudions est très lié à la conductibilité des solutions, il doit rendre compte également de la dissociation des électrolytes faibles. Pour vérifier cette hypothèse nous avons étudié comparativement des solutions d'acides forts et d'acides faibles.

5) Étude des solutions de ClH et de CH_3COOH . — Remarquons que dans ces deux électrolytes les anions sont différents ; mais étant donnée la très grande mobilité du cation H^+ , la différence de mobilité des anions influence peu la conductibilité totale.

La figure 13 (b) donne les variations de I_x^- en fonction de ρ pour ClH et CH_3COOH . Les points se placent bien encore sur une même courbe.

La figure 13 (a) donne d'une part les variations de I_x^- en fonction de la concentration « en molécules dissoutes » : la courbe de l'acide acétique est au-dessus de la courbe de l'acide chlorhydrique, et d'autre part les variations de I_x^- en fonction de la concentration « en molécules disso-

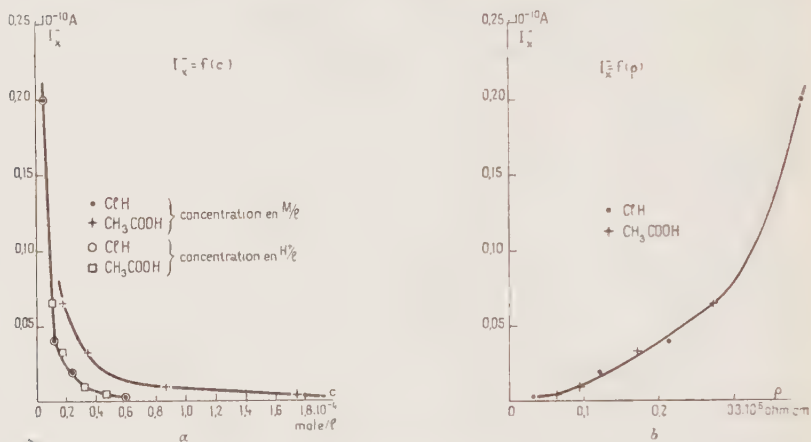


Fig. 13.

ciées » ou en ions (H^+). La courbe de ClH , qui est complètement dissocié, est la même que la précédente. Par contre pour l'acide acétique dont la dissociation n'est pas totale, on calcule sa concentration en ions H^+ à partir de sa constante de dissociation ($k_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$). La nouvelle courbe de l'acide acétique se confond cette fois avec la courbe de l'acide chlorhydrique.

Ce résultat montre que ce sont les ions dissociés et non la totalité des molécules dissoutes qui influent sur l'excès de charge négative des gouttelettes.

Application. — Comme nous le disons ci-dessus, l'étude des courants de pulvérisation peut inversement apporter des renseignements sur la dissociation des électrolytes faibles.

6) Etude de solutions de ClH , NO_3H (fig. 14). — Tenant compte des résultats précédents, nous avons mesuré le pH de ces solutions et tracé

les courbes de I_x^- directement en fonction de la concentration en ions H^+ .

Sur la figure 14 (a) les courbes obtenues pour ClH et NO_3H sont confondues, ce qui confirme ce que nous avons dit, à savoir que I_x^- ne dépend que de la concentration en ions H^+ .

Sur la figure 14 (b) nous avons représenté I_x^- en fonction de ρ . Nous obtenons une courbe identique pour ClH et NO_3H . Sur cette figure sont représentés des points relatifs à l'eau pure dont nous allons parler dans le paragraphe suivant.

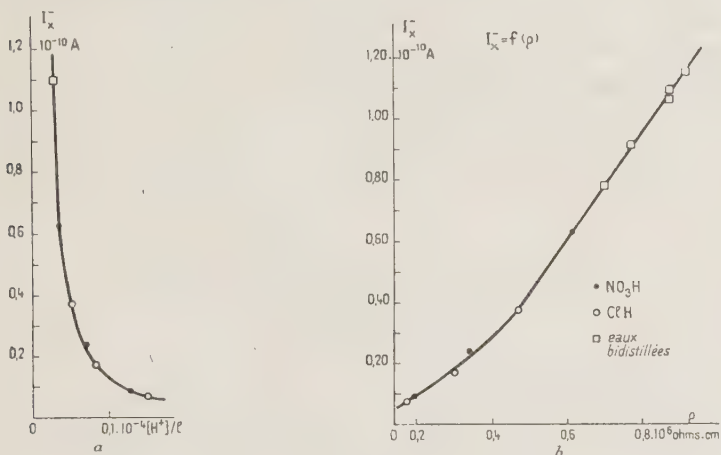


Fig. 14.

7) **Etude de l'eau en fonction du gaz carbonique dissous.** — Puisque les ions qu'on introduit dans l'eau ont pour effet de diminuer l'excès de charge négative des gouttelettes d'eau, on peut penser que l'acide carbonique d'origine atmosphérique présent, comme nous l'avons dit, dans l'eau bidistillée, doit déjà diminuer la charge négative que donnerait une eau exempte de CO_2 .

Nous avons étudié une eau bidistillée bouillie et refroidie (donc très appauvrie en CO_2) et nous avons étudié en fonction du temps sa résistivité ρ et les courants de pulvérisation I_x^- .

Sur la courbe de la figure 14 (b), on a représenté les résultats obtenus. Comme on s'y attendait, I_x^- diminue quand ρ diminue c'est-à-dire au fur et à mesure que l'eau s'enrichit à nouveau en CO_2 .

On remarque que cette courbe de I_x^- en fonction de ρ pour l'eau contenant du CO_2 se place dans le prolongement de la courbe obtenue pour les solutions de ClH et de NO_3H , ce qui montre encore l'influence essentielle de la conductibilité des solutions sur les charges issues de l'eau par pulvérisation.

8) **Etude des solutions de phénol** (fig. 15). — Certains auteurs (8) (14) ont étudié le barbotage dans le phénol et ils s'étonnent du fait que les solutions de phénol donnent aux gouttelettes des excès de charge négative aussi intenses que l'eau pure et même plus intenses pour les solutions diluées. Notre étude précédente permet de donner l'explication de ce fait : Le phénol est un acide très faible puisque sa constante d'ionisation est égale à $1,0 \cdot 10^{-10}$ (Il est encore moins dissocié que l'acide carbonique). Par conséquent le phénol dissous dans l'eau est peu dissocié pour les concentrations faibles et influe peu sur la charge des gouttelettes.

Nous avons étudié les solutions de phénol sous champ nul, et en fonction d'un champ appliqué (fig. 15).

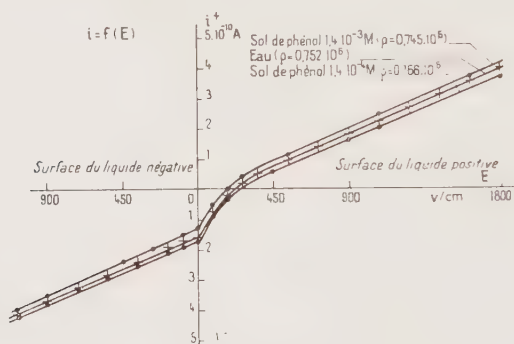


Fig. 15.

La courbe pour des solutions de phénol $1,42 \cdot 10^{-4}$ M (de résistivité $\rho = 0,766 \cdot 10^6$ ohms.cm) est légèrement en dessous de celle d'une eau pour laquelle $\rho = 0,752 \cdot 10^6$: elle donne des courants I_x^- un peu supérieurs à ceux de l'eau. Pour une solution $1,42 \cdot 10^{-3}$ M ($\rho = 0,745 \cdot 10^6$) la courbe est au-dessus de celle de l'eau de $\rho = 0,752 \cdot 10^6$ avec des courants I_x^- inférieurs à ceux de l'eau. On voit encore ici l'influence de la résistivité ρ qui varie dans le même sens que les courants I_x^- .

Pour des solutions plus concentrées, l'étude n'est pas possible, car, la tension superficielle étant très différente, les bulles éclatent difficilement et très irrégulièrement à la surface de la solution, donnant des effets très perturbés.

CONCLUSIONS DE L'ÉTUDE COMPARATIVE DES COURANTS DE PULVÉRISATION I_x^- SOUS CHAMP NUL AVEC DIVERS ÉLECTROLYTES. — Cette étude nous a amenée à faire les constatations suivantes sur l'excès de charge négative I_0^- porté par les gouttelettes d'eau :

1) Cette charge négative est d'autant plus intense que l'eau est plus pure. Une très faible addition d'un électrolyte la diminue considérablement. Le gaz carbonique d'origine atmosphérique dissous dans l'eau a déjà un effet notable. Quand la concentration de l'électrolyte croît, la charge négative des gouttelettes décroît d'abord très rapidement pour des concentrations inférieures à $2 \cdot 10^{-5}$ N, puis, pour des concentrations comprises entre $2 \cdot 10^{-5}$ et $2 \cdot 10^{-4}$ N, décroît beaucoup plus lentement (Nous n'avons pas étudié dans ce travail les concentrations plus élevées pour lesquelles il faut sans doute faire intervenir les variations des dimensions des bulles, comme nous l'avons déjà expliqué).

2) L'influence d'un électrolyte, dans le domaine de dilution que nous avons étudié, est due aux ions ; les molécules non dissociées n'ont pas d'action. Cette influence est une fonction de la résistivité (ou de la conductibilité), donc les ions semblent intervenir dans ce phénomène par leur concentration et par leur mobilité.

CHAPITRE III

Essai d'interprétation.

Les conceptions actuellement admises (4) (17) (23) sur la structure de l'eau pure et des solutions, et sur la configuration des doubles-couches à la surface sont, d'une façon résumée, les suivantes :

La molécule d'eau est classée dans le type d'hybridation tétraédrique Sp^3 . Les fonctions d'onde donnent une densité électronique élevée dans les quatre directions vers les sommets d'un tétraèdre. Deux de ces positions sont occupées par les deux noyaux H^+ et, comme H est moins électronégatif que O, ces positions seront des centres de charge +, les deux autres seront des centres —. Cela explique la constitution de la glace où une molécule centrale est entourée de quatre voisines selon une structure pseudo-cristalline due aux fortes forces électrostatiques entre les molécules adjacentes (fig. 16). Dans l'eau à la température ordinaire, un tel arrangement des molécules existe localement de place en place. Si des ions sont introduits dans l'eau, ils modifient l'orientation des molécules d'eau qui se trouvent dans leur voisi-

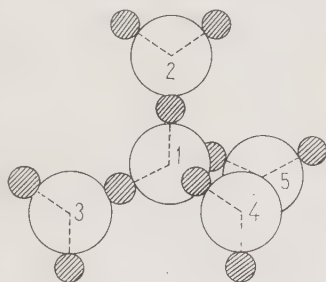


Fig. 16. — Structure de la glace. Les atomes d'oxygène sont représentés par des cercles blancs, les atomes d'hydrogène par des cercles grisés.

nage, de telle façon qu'elles présentent vers l'ion leur extrémité chargée du signe opposé au signe de la charge de l'ion, et il en résulte que toute une région de l'eau entourant l'ion a son organisation intermoléculaire modifiée; la « co-sphère » qui entoure l'ion est souvent appelée son eau d'hydratation; le reste de l'eau garde sa structure décrite plus haut (eau pure).

Les renseignements que nous avons sur les « doubles-couches » à l'interphase liquide-air découlent des études théoriques et expérimentales (d'ailleurs très complexes) des potentiels électriques de surface (1) (20) (24) (27) (32), l'existence de ces potentiels étant attribuée précisément à la présence des doubles-couches. Ces doubles-couches peuvent avoir deux origines: elles peuvent être dues soit à une orientation à la surface de molécules dipolaires, soit, dans le cas de solutions salines par exemple, à une tendance qu'ont les anions à être adsorbés plus fortement que les cations à l'interface solution-air, d'où une répartition prédominante de charges électriques négatives vers l'extérieur, les charges positives étant retenues vers l'intérieur du liquide; cet effet est d'autant plus accentué que les anions sont moins hydratés, sans doute parce qu'ils peuvent alors s'approcher plus près de la limite de la surface. L'eau étant un liquide à la fois polaire et faiblement ionisé, la configuration de la double couche peut participer des deux processus considérés ci-dessus, mais serait due surtout à l'orientation des molécules d'eau à la surface. Nous préciserons ce point de vue par la suite.

Quelques auteurs (2) (29), en étudiant le mouvement de bulles gazeuses dans de l'eau sous l'effet d'un champ électrique, concluent à l'existence d'une double-couche à l'interface solution-gaz de la bulle, telle que le côté négatif est vers le gaz.

Enfin d'autres auteurs, Lénard en particulier, tirent des renseignements sur les doubles-couches en se fondant, précisément, sur les phénomènes de charge électrique des gouttelettes, après avoir supposé que la charge des gouttelettes est empruntée aux doubles-couches.

A la lumière de ces hypothèses, considérons une bulle (supposée sphérique) avant son éclatement: la partie supérieure forme un dôme au-dessus du plan d'eau; la partie inférieure est immergée. Cette bulle n'est pas en équilibre: le liquide qui constitue le dôme tend à s'écouler vers les régions plus basses du fait de la pesanteur, diminuant ainsi l'épaisseur du film; la bulle n'est pas immobile, elle subit les mouvements inévitables du liquide et de l'atmosphère gazeuse au-dessus. A un moment donné il se produit en une région, un amincissement du film tel qu'il entraîne la rupture du film (dans le cas de liquides peu mous-sants, comme l'eau et les électrolytes dilués). Les forces intermoléculaires n'étant plus équilibrées, chaque élément de volume se trouve soumis à la fois à la force superficielle agissant à l'instant de la rupture, et à la force provenant de l'expansion du gaz de la bulle qui

revient à la pression atmosphérique, d'où une véritable explosion du film de la bulle qui se trouve fractionné perpendiculairement à sa surface et peut-être parallèlement à sa surface en éléments de volume auxquels la tension superficielle donne la forme sphérique des gouttelettes.

En outre, il se superpose au phénomène de pulvérisation du film, une projection du liquide sous-jacent à la bulle, comme le montrent les photographies ultra-rapides de Woodcock, Kientzler, Arons et Blanchard (33). Ces photographies représentent des bulles plus grosses que celles que nous produisons, mais ce même processus de projection se produit vraisemblablement même pour de très petites bulles. A partir du moment où le film supérieur de la bulle est rompu, la pellicule inférieure de la bulle se comporte comme une membrane élastique qui a été déformée et qui tend à reprendre sa position d'équilibre. Du fait de l'inertie de la masse d'eau entraînée, elle dépasse sa position d'équilibre et forme une protubérance dont on voit se détacher une ou plusieurs gouttelettes qui sont projetées normalement au plan du liquide, le reste retombant dans le liquide.

Il nous paraît indispensable de préciser ces processus pour rechercher l'explication du phénomène de la charge électrique des gouttelettes issues de l'éclatement des bulles.

La bulle comporte trois interphases (fig. 17) :

l'interphase air-film (1-2) ;

l'interphase film-azote (2-3) ;

l'interphase azote-masse du liquide (3-4).

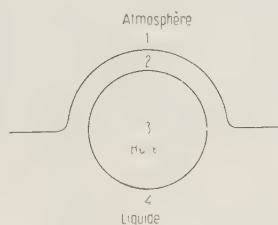


Fig. 17.

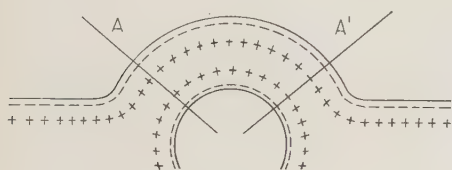


Fig. 18.

Étudions d'abord l'éclatement du film du dôme de la bulle dans le cas de l'eau pure.

Il comporte deux doubles-couches, l'une à l'interphase 1-2, l'autre à l'interphase 2-3 (fig. 17 et 18). Le film 2 peut se rompre en donnant une seule gout-

telette ou en se pulvérisant en plusieurs gouttelettes selon la description faite précédemment. Au cours de cette pulvérisation, il se peut que les doubles-couches soient rompues laminairement en lames parallèles à la surface du film, certains fragments contenant des parties de doubles-couches de charges électriques différentes, ce qui expliquerait qu'on

obtienne des gouttelettes positives et des gouttelettes négatives (encore qu'une subdivision laminaire paraisse peu probable (25) ; mais pour expliquer qu'il y ait émission d'un *exces* de gouttelettes négatives par rapport aux gouttelettes positives, beaucoup d'auteurs admettent qu'un plus grand nombre de gouttelettes proviendrait de la partie superficielle de la double-couche qui serait chargée négativement, ce qui, dans le cas de l'eau pure ou la double-couche est constituée par des dipôles orientés, contraint de supposer qu'il y a rupture de ces dipôles et entraînement de lames d'épaisseurs très faibles, et, dans l'hypothèse des ions adsorbés formant la double-couche, que la rupture se fait de préférence le long de la surface de séparation des ions — et + adsorbés. Mais ces hypothèses ne sont pas suffisantes car si l'on suppose que la calotte supérieure de la bulle se sépare de la surface suivant un anneau de latitude AA' (fig. 19), il peut en résulter la formation d'une seule gouttelette ou une subdivi-



Fig. 19.

sion en plusieurs gouttelettes de charges différentes, mais leur charge totale sera celle de la calotte initiale. Quelle est cette charge?

On peut se demander si les deux doubles-couches se conservent au cours de l'évolution qui précède l'éclatement. Dans l'affirmative, la calotte de la bulle emporte deux portions de doubles-

couches dont la charge totale est sans doute nulle en première analyse.

Les conceptions de M. le Professeur E. Darmois, dont nous avons déjà parlé (16) (31), nous font penser que le mécanisme par lequel les gouttelettes acquièrent un excès de charge négative pourrait consister en la rupture dans la surface $ABB'A'$ de groupes de molécules d'eau avec libération d'électrons. En effet, en raison de la structure locale pseudocristalline de l'eau, il se peut que certains groupements de molécules d'eau se trouvent rompus dans la surface $ABB'A'$ quand le dôme de la bulle se déchire suivant cette surface, et que des électrons de liaison se trouvent ainsi libérés. Mais nous devons faire l'hypothèse qu'il y a une forte probabilité pour que ces électrons se trouvent au moment de leur libération dans l'élément de volume du film qui deviendra une gouttelette, le reste du groupe de molécules d'eau portant de ce fait une charge + restant dans le liquide, pour expliquer que la charge globale des gouttelettes provenant de la calotte soit négative.

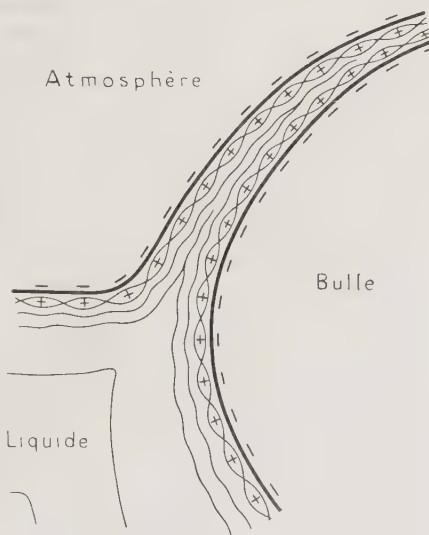
S. Chapman qui a étudié le spectre des mobilités des gouttelettes produites par barbotage a observé pour l'eau un groupe prépondérant de gouttelettes chargées négativement, ayant une mobilité de 1,8 cm/sec par volt cm, mobilité qui est voisine de celle des ions négatifs habituels (« gros ions ») de l'air (qui est de 2,21 cm/sec par volt cm), ce qui lui fait supposer que ces porteurs étaient constitués par des électrons avec quelques molécules d'eau et provenaient de gouttelettes qui

se seraient partiellement évaporées jusqu'à ce qu'il en subsiste un gros ion négatif, normalement stable dans l'air. Ceci lui fait admettre que ces électrons peuvent provenir de ruptures mécaniques en raison de la structure de l'eau, sans développer une explication précise pour leur migration dans les gouttelettes.

Pour expliquer l'excès de charges négatives dans le barbotage, nous proposons une hypothèse nouvelle que nous appellerons l'hypothèse du « thalweg ».

Cette hypothèse est fondée sur le fait que si l'on admet l'existence d'une double-couche, on doit admettre par cela même qu'il existe, dans la zone de raccordement de la calotte de la bulle au plan de la surface liquide (représentée fortement agrandie sur la figure 20), toute une région annulaire qui présente une barrière de potentiel. Cette barrière de potentiel a pour effet d'attirer les charges négatives vers la calotte, et de repousser les charges positives vers le sein du liquide.

L'existence de cette barrière de potentiel est établie par les considérations suivantes : si l'on considère macroscopiquement une double-couche (feuillet électrique) répartie sur une sphère ou sur un plan infini, on sait que le potentiel dû à cette double-couche est nul à l'extérieur de la double-couche et que, par conséquent, son action sur une charge électrique est nulle. Mais il en va autrement si l'on passe du cas macroscopique à l'échelle moléculaire, en examinant ce qui se passe lorsqu'une charge électrique s'approche à très courte distance de la double-couche ; dans ces conditions il faut considérer l'effet sur la charge des champs de forces de tous les doublets élémentaires de la double-couche. Nous pouvons préciser les données de ce problème dans le cas de l'eau pure en rappelant que l'on admet (10) qu'il existe à la surface une molécule dipolaire d'eau orientée normalement avec son extrémité — vers la phase gazeuse pour trente dipôles orientés différemment ; autrement dit, les dipôles orientés normalement à la surface sont séparés les uns des autres par une distance de 5 à 6 molécules



d'eau. La double-couche résulte de cette structure orientée de la surface de l'eau. Lorsqu'une charge électrique, un ion positif par exemple, se trouve dans le sein du liquide, l'action qui s'exerce sur lui de la part de tous les dipôles qui l'entourent a une résultante nulle; par contre lorsque, sous l'effet de l'agitation thermique, cet ion positif s'approche de la surface, les dipôles de la surface étant orientés comme il vient d'être dit, exerceront sur l'ion positif une force répulsive. Autrement dit, il existe à courte distance un champ de forces dû aux dipôles dont on a représenté sur la figure 20 l'allure générale des lignes équipotentiellles intérieures au liquide (en supposant, comme on vient de le dire, que les forces résultantes s'annulent rapidement dès qu'on s'écarte de la surface vers l'intérieur du liquide).

On voit que lorsque le film de la calotte s'amincit, les surfaces équipotentiellles dues aux deux interfaces liquide-gaz se rapprochent en formant un coin, ou, plus exactement, les lignes équipotentiellles deviennent celles d'une vallée ou *thalweg*. Les charges positives sont sollicitées à descendre le *thalweg* en suivant les lignes de pente (lignes de force) et les charges négatives sont sollicitées à remonter le *thalweg*. Il en résulte donc pour les charges négatives un effet de « pompage » vers la calotte, et un effet de « refoulement » pour les charges positives, ou encore un effet de « redressement » vis-à-vis de l'agitation thermique des ions. Notre hypothèse permet donc d'expliquer l'excès de charge négative des gouttelettes dès lors qu'on admet le fait expérimental de la présence de dipôles orientés (couche-double) à la surface de l'eau pure. Remarquons que cet effet de pompage n'est effectif que si le liquide contient déjà une certaine quantité d'ions, ce qui est le cas de l'eau pure; l'eau tout à fait pure contient 1 ion par $2.5 \cdot 10^4$ molécules d'eau (hydratée et non hydratée) et l'eau bidistillée du laboratoire contient 1 ion par $1.4 \cdot 10^7$ molécules d'eau. Remarquons aussi que l'effet de pompage peut s'exercer aussi sur des électrons qui pourraient éventuellement se trouver libérés dans le liquide dans la zone de rupture d'après l'hypothèse de E. Darmais.

Il reste à voir si notre hypothèse peut s'accorder avec cet autre fait expérimental que l'excès de charge négative des gouttelettes diminue lorsqu'on dissout un électrolyte dans l'eau.

La dissolution d'un électrolyte monovalent par exemple dans l'eau revient à introduire des ions + et des ions — en nombre égal (en plus des ions déjà existants dans l'eau pure). Cette introduction réduit très rapidement l'excès de charge négative des gouttelettes à tel point qu'une concentration de $C = 2 \cdot 10^{-4}$ mol.-g de ClH par litre suffit pour affaiblir cet excès dans un rapport de 1 000. Or, cette concentration correspond à une concentration moléculaire d'un ion par $1.4 \cdot 10^5$ molécules d'eau (hydratées et non hydratées). Il y a donc encore très peu d'ions dans le volume comparativement au nombre de dipôles en surface. Du fait de l'agitation thermique, ces ions bombardent la surface

un nombre de fois proportionnel à leur concentration et à leur vitesse d'agitation thermique. Cet effet peut avoir pour conséquence soit de « désorienter » un certain nombre de dipôles qui constituaient la double-couche dans le cas de l'eau pure faiblement ionisée, soit de présenter une forte probabilité de capture et d'adsorption, par les dipôles encore orientés, des ions —, qui restent adsorbés pendant un « temps de collage » $\mathcal{T}_-$ avant de rediffuser vers le sein du liquide. La concentration des ions — va donc croître à la surface au détriment de la masse du liquide, ainsi que celle des ions +, qui subissent une attraction électrostatique à courte distance des ions — adsorbés (ce fait est à rapprocher des constatations connues au sujet de l'adsorption à la surface des solutions électrolytiques). Il faut donc considérer à la surface, pour les concentrations encore faibles étudiées, un équilibre statistique (2) faisant intervenir les proportions de dipôles inoccupés, de dipôles occupés par un ion — (hydraté) et de dipôles occupés par une paire d'ions + et —, formée par l'association en surface d'un ion + et d'un ion — adsorbés, probablement tous deux hydratés. Cet édifice est soumis à l'agitation thermique qui affectera les temps de collage $\mathcal{T}_-$ et $\mathcal{T}_\pm$ des ions — et des paires d'ions + et —; il faudra de plus faire intervenir le temps de pompage $\mathcal{T}_p$ pendant lequel une bulle se présente avec une configuration à effet thalweg avant d'éclater. Il est évident qu'un calcul valable ne pourrait être tenté qu'à la condition que l'on puisse préciser par l'expérience ou par la théorie les ordres de grandeur de tous ces facteurs. Pour le moment, nous proposons seulement ici de supposer que nos expériences montrent que l'effet de pompage des ions — prédomine pour les faibles concentrations, mais que très rapidement cet effet se trouve neutralisé quand la concentration augmente. Il semble que l'on puisse donc penser que l'effet thalweg de la bulle dans le cas de la solution est affaibli par rapport à celui relatif au cas de l'eau pure faiblement ionisée, car le nombre de dipôles orientés a diminué (par « désorientation ») et de plus parce que l'effet de pompage peut ne pas être suffisant pour détruire l'association d'un ion — et d'un ion + dans les paires d'ions considérées précédemment au voisinage des dipôles d'eau. Or, nous avons vu que ces effets sont liés au bombardement de la surface par les ions; ils sont donc en première analyse proportionnels au produit de la concentration des ions par leur vitesse d'agitation thermique de translation. Cette dernière est directement liée au coefficient de diffusion des ions dans l'eau qui est proportionnel à la mobilité électrique (19) (23). Ceci est en accord avec nos résultats expérimentaux.

Étudions l'influence d'un champ électrique extérieur sur ces phénomènes :

Quand on établit une différence de potentiel entre l'eau et l'électrode aérienne, il se produit une accumulation d'ions à la surface jus-

qu'à ce que le champ électrique sous la surface soit annulé (à l'échelle macroscopique).

Le calcul montre que, pour un champ de 1 800 volts/cm entre la surface du liquide et l'électrode aérienne, il y a 10^9 charges élémentaires (ions du signe correspondant au champ) par centimètre carré de surface. Or, il y a à la surface de l'eau 10^{15} molécules d'eau par centimètre carré. Du fait du champ électrique extérieur, il y a donc une charge élémentaire d'attrée à la surface pour 10^6 molécules d'eau. Il s'avère que cette charge est encore insuffisante pour perturber sensiblement la configuration du thalweg décrite plus haut. En effet, notre étude expérimentale de la charge globale des gouttelettes en fonction du champ électrique extérieur nous a montré que la charge globale était de la

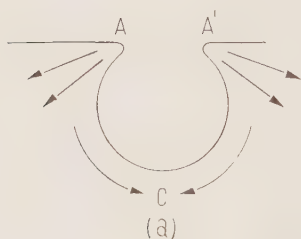


Fig. 21.

forme : $q = q_0 + kE$, c'est-à-dire qu'une partie de la charge est proportionnelle au champ et provient sans doute de l'enrichissement en ions de la surface du fait du champ extérieur, et que l'autre partie q_0 est constante et égale à celle obtenue sous champ nul : cette partie de la charge proviendrait de l'effet de pompage dans l'hypothèse du thalweg.

Nous venons de faire quelques suggestions pour expliquer l'excès de charge négative des gouttelettes d'eau, et l'influence sur cette charge, de l'addition d'électrolytes, dans le cas où ce sont les gouttelettes issues de la calotte des bulles qui sont responsables de cet excès de charge négative. Considérons maintenant le cas où la charge (ou une partie de la charge) des gouttelettes proviendrait de la projection de la pellicule sous-jacente de la bulle (fig. 21).

Nous avons vu qu'il y a là encore une interphase eau-air et par conséquent une certaine double-couche.

Mais que devient cette double-couche dans le mouvement d'ensemble de la petite masse liquide vers le haut ? Rien ne permet d'affirmer que la ou les gouttelettes qui se détachent de cette masse emportent un

excès de charge négative pris dans la partie la plus superficielle de la couche car cette gouttelette emporte certainement une certaine épaisseur de la couche sous-jacente.

En outre, peut-il se produire, au cours de ce mouvement, une répartition des ions avec accumulation d'anions vers le haut, due à des différences de mobilités? Nous ne le pensons pas car la projection de la petite masse se fait suivant un mouvement d'ensemble qui entraîne de la même façon les ions des deux signes.

On peut peut-être supposer des ruptures de groupes de molécules d'eau avec libération d'électrons en raison de la violente perturbation qui se produit quand, la calotte ayant été projetée, la région AA' est violemment attirée vers l'intérieur, tandis que la région C est projetée vers l'extérieur (fig. 21). Dans cette hypothèse, l'influence d'un électrolyte peut s'expliquer comme suit : à un certain instant, il se produit une rupture de molécules d'eau avec séparation irréversible de deux charges, la charge négative allant dans la phase superficielle. Cette arrivée de charge négative dans cette dernière produirait en raison de son champ électrique, soit le départ d'un anion si l'anion est le plus mobile, soit l'arrivée d'un cation si le cation est le plus mobile. On conçoit que cet échange est facilité si la concentration est plus élevée.

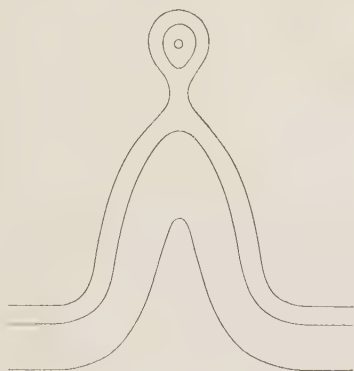


Fig. 22.

Mais dans cette conception, nous n'expliquons pas pourquoi les électrons migrent vers la gouttelette, et même si nous faisons appel au mécanisme de redressement exposé précédemment, le signe de la charge reste indéterminé. En effet, si du fait de la tension superficielle les molécules d'eau dipolaires s'orientent et se répartissent presque instantanément à la surface de la masse qui est projetée hors du liquide, on a bien une configuration d'équipotentiels telle que celle qui est représentée sur la figure 22. et tout comme précédemment, il y aura une barrière de potentiel dans la région de l'étranglement suivant laquelle la gouttelette se détachera du reste; par contre, cette barrière est ici en forme de « col » et, *en supposant* que le pompage ait le temps de se manifester, il se fera donc dans les deux sens; mais il est peu probable que le col soit symétrique et il y aura donc prépondérance de pompage dans un sens ou dans l'autre : les gouttelettes pourront être chargées soit négativement comme dans le cas de la calotte, soit au contraire, positivement.

Remarque. — Il est probable que ce mécanisme de redressement intervienne dans les expériences telles que celle de Lord Kelvin, où l'on mesure la charge des gouttes qui se détachent de la base d'un tube.

Remarque. — Dans notre étude des courants de pulvérisation en fonction de la concentration, la concentration mesurée est celle de l'électrolyte au sein du liquide. Il serait intéressant de connaître celle de la couche superficielle du liquide. Pour une surface liquide au repos la formule de Gibbs permet de calculer l'adsorption u , c'est-à-dire la différence entre ces deux concentrations, à partir des valeurs de la tension superficielle γ . Si a est l'activité des ions dissous, on a :

$$u = - \frac{d\gamma}{da} \cdot \frac{a}{RT}.$$

Si M est la concentration en moles litre, on a pour des solutions diluées sensiblement :

$$u = - \frac{d\gamma}{dM} \cdot \frac{M}{RT}.$$

Les auteurs ont trouvé expérimentalement que dans le cas d'un acide, la pellicule superficielle est plus concentrée que la masse du liquide et que dans le cas d'un sel, c'est l'inverse qui a lieu (sauf pour les solutions diluées d'après Jones et Ray (22 bis)).

Des travaux, effectués au laboratoire de M. le Professeur E. Darmon (18), ont enrichi cette étude des considérations nouvelles suivantes :

Nous venons de voir que la formule de Gibbs donne pour l'adsorption à la surface d'un liquide :

$$u = - \frac{d\gamma}{dM} \cdot \frac{M}{RT}.$$

Or, les courbes de γ en fonction de M sont linéaires pour un domaine étendu de concentration partant de la concentration nulle, ceci pour un grand nombre d'acides et de sels (dont ceux que nous avons étudiés ici).

La pente de ces droites est égale à $\frac{d\gamma}{dM}$. En relevant $\frac{d\gamma}{dM}$ pour un grand nombre d'électrolytes, E. Darmon a remarqué que, aux erreurs expérimentales près, il semble qu'on puisse considérer le terme $\frac{d\gamma}{dM}$ comme la somme d'un terme caractéristique de l'anion, et d'un terme caractéristique du cation ; autrement dit, on a :

$$\frac{d\gamma}{dM} = \left(\frac{d\gamma}{dM} \right)_{-} + \left(\frac{d\gamma}{dM} \right)_{+}.$$

Cette additivité du terme $\frac{d\gamma}{dM}$ entraîne l'additivité de l'adsorption u et l'on a :

$$u = u_- + u_+ \quad \text{avec} \quad \begin{cases} u_- = - \left(\frac{d\gamma}{dM} \right)_- \frac{M}{RT} \\ u_+ = - \left(\frac{d\gamma}{dM} \right)_+ \frac{M}{RT} \end{cases}$$

On peut ainsi calculer par exemple l'enrichissement en ions H^+ de la couche superficielle dans le cas d'un acide. Pour une concentration $M = 10^{-4}$ moles/litre, les calculs de E. Darmois conduisent à un enrichissement qui est les $\frac{2}{100}$ de la concentration par rapport au sein du liquide.

En résumé, l'étude expérimentale de la charge des gouttelettes issues de la pulvérisation de surfaces d'eau et de solutions d'électrolytes dans l'eau, nous a conduite aux conclusions suivantes :

La pulvérisation de surfaces d'eau par barbotage donne naissance à des gouttelettes portant un excès de charge négative. Nous avons mis en évidence que c'est là un effet inhérent à ce phénomène de pulvérisation superficielle, et qu'il n'est pas dû, contrairement à certaines hypothèses, à des processus secondaires.

L'étude de l'influence d'un champ électrique sur la surface du liquide a montré que l'excès de charge négative porté par les gouttelettes produites sous un champ nul est encore émis quand la surface du liquide porte une charge positive ou négative. Cet excès de charge négative se superpose alors à la charge provenant de la charge induite par le champ à la surface du liquide, autrement dit à la charge provenant de l'enrichissement de la surface imposé par le champ électrique appliqué (L'étude a été faite pour des champs allant de 0 à 1 800 volts/cm).

La pulvérisation des solutions d'électrolytes dans l'eau donne lieu, sous champ nul, à un excès de charge négative beaucoup moins intense que pour l'eau pure, d'autant moins intense que leur concentration est plus grande (Nous nous sommes limitée à l'étude de concentrations inférieures à $1 \cdot 10^{-3}$ mole/litre et nous avons justifié ce choix).

En comparant l'influence d'acides complètement dissociés et d'acides incomplètement dissociés, nous avons conclu que l'effet d'affaiblissement de l'excès de charge négative des gouttelettes par rapport à l'eau est en relation avec la concentration en ions ; les molécules non dissociées n'ont pas d'influence.

En comparant divers électrolytes, nous avons observé que des électrolytes de même conductibilité ont le même effet sur cette charge

négative. Nous en avons déduit que les anions et les cations n'interviennent pas par le signe de leur charge, mais seulement par leur mobilité.

Nous avons ensuite essayé d'interpréter ces résultats :

Nous avons montré qu'il est difficile d'accepter l'hypothèse, habituellement admise par les auteurs, d'une charge des gouttelettes due à une séparation, provoquée par la pulvérisation, des deux constituants de la double-couche électrique existant à la surface de l'eau et des solutions.

Nous avons par contre suggéré un mécanisme, différent du précédent, où la présence de doubles-couches est responsable d'une certaine charge électrique du film supérieur d'une bulle dans le cas de l'eau et de solutions très diluées, en créant une barrière de potentiel dans la zone de rupture ; l'excès de charges négatives des gouttelettes est alors dû à un « pompage ionique ». Toutefois nous pensons qu'une partie de la charge négative en excès des gouttelettes peut provenir d'un mécanisme de ruptures des liaisons entre molécules d'eau, ruptures occasionnant un certain degré de libération d'électrons.

Nous avons ensuite analysé comment les ions électrolytiques peuvent intervenir, dans le phénomène précédent, par leur concentration et par leur mobilité.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) N. K. ADAM. — *The Physics and Chemistry of Surfaces*. Oxford University Press, 1941.
- (2) T. ALTY. — *Philosophical Magazine*, 1935, **20**, 129.
- (3) E. ASELMANN. — *Ann. der Physik*, 1906, **19**, 960.
- (4) J. D. BERNAL and R. H. FOWLER. — *Journ. of Chem. Phys.*, 1933, **1**, 515.
- (5) J. J. BIKERMAN. — *Foams (Theory and Industrial Applications)*. Book Division, Reinhold Publishing Corp., N. Y., 1953.
- (6) L. BLOCH. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1911, **23**, 84.
- (7) L. BLOCH. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1911, **22**, 380.
- (8) L. BLOCH. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1911, **22**, 397.
- (9) M. DE BROGLIE. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1909, **16**, 39.
- (10) J. A. CHALMERS and F. PASQUILL. — *Philosophical Magazine*, 1937, **23**, 88.
- (11) S. CHAPMAN. — *Phys. Review*, 1937, **52**, 184.
- (12) S. CHAPMAN. — *Phys. Review*, 1938, **54**, 520.
- (13) C. CHRISTIANSEN. — *Ann. der Physik*, 1913, **40**, 107.
- (14) A. COHEN und H. MOZER. — *Ann. der Physik*, 1914, **43**, 1048.
- (15) E. DARMOIS. — *Electrochimie. Handbuch der Physik*, **20**.
- (16) E. DARMOIS. — *C. R. Acad. Sci.*, 1948, **226**, 882.
- (17) E. DARMOIS. — La solvation des ions. *Mémorial des Sciences Physiques*, 1946, **48**.
- (18) E. DARMOIS. — *C. R. Acad. Sci.*, 1957, **244**, 1300.

- (19) A. EINSTEIN. — *Ann. der Physik*, 1906, **19**, 371.
- (20) A. FRUMKIN. — *Z. Phys. Chem.*, 1924, **109**, 34.
- (21) E. W. B. GILL and G. F. ALFREY. — *Proc. of Phys. Soc. B.*, 1952, **65**, 546.
- (22) S. GLASSTONE. — *Électrochimie des solutions*. Alcan, 1936, p. 65.
- (22 bis) JONES GRINNELL and A. RAY WENDELL. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 187.
- (23) R. W. GURNEY. — *Ionic Processes in solution*. McGraw-Hill Book Cy, 1953.
- (24) GUYOT. — *Ann. de Phys.*, 1924, **2**, 506.
- (25) W. R. HARPER. — Static Electrification (Symposium. 1953). *British Journal of Applied Physics*.
- (26) C. KAEHLER. — *Ann. der Physik*, 1903, **412**, 1119.
- (27) E. LANGE. — *Handbuch Exp. Physik*, 1933, **12**, n° 2, 265.
- (28) P. LENARD. — *Wied. Ann.*, 1892, **46**, 584.
- (29) H. A. McTAGGART. — *Phil. Mag.*, 1914, **27**, 297.
- (30) P. PANNETIER. — *C. R. Acad. Sci.*, 1952, **234**, 1881.
- (31) G. SUTRA. — La triboélectricité. *Le Journal de Phys. et le Radium*, 1950, **11**, 33 D (Exposés et mises au point bibliographiques).
- (32) E. J. W. VERWEY. — *Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas*, 1942, **61**, 564.
- (33) A. H. WOODCOCK, C. F. KIENTZLER, A. B. ARONS and B. C. BLANCHARD. — *Nature*, London, 1953, **172**, 1144.
- (34) J. ZELENY. — *Phys. Rev.*, 1933, **44**, 837.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Mesures électrométriques (Perfectionnements récents).

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 5 avril 1957.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

